

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS

Tratamiento clásico de los procesos de  
ionización y captura en colisiones  
 $A^{q+} + \text{H}, \text{H}_2$  a energías intermedias

Tesis Doctoral  
Clara Illescas Rojas

Director: Armando Riera Compte

• AÑO 1998 •

## Agradecimientos

En esta página quiero dejar constancia de mi agradecimiento a todas las personas que han contribuido de alguna manera en la realización de este trabajo.

Al Profesor Armando Riera, director de esta tesis, quien me propuso el tema de trabajo y me ha dado la oportunidad de llevarlo a cabo, por su continuo interés, ideas, discusiones y optimismo.

A los Profesores L. Errea, A. Macías y L. Méndez que por sus dudas iniciales han hecho que trabajemos duramente. A ENRESA, sin cuyo apoyo económico no hubiésemos podido finalizar esta investigación.

Al resto de los miembros del Departamento de Química de la UAM por la ayuda que me prestaron de una u otra forma.

A mi familia, por todo.

A Pablo. A mis amigos y en especial a Ana, Miriam y Laura.

A mis compañeros del Departamento: J.L Sanz (por responder siempre a todas mis dudas), Andrés, Ana, David, Ismanuel, Javi, Jimena, JLP, Leti, Marcos, Pedro J., Pedro S., Raúl y Sara por su compañía, apoyo y ayuda.

# Indice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>9</b>
2.1	Unidades . . . . .	9
2.2	Modelos colisionales: ión átomo e ión molécula . . . . .	10
2.2.1	Aproximación semiclásica iconal . . . . .	10
2.2.2	Aproximaciones súbita y Franck-Condon . . . . .	11
2.2.3	Hamiltoniano efectivo y modelo de partículas inde- pendientes . . . . .	12
2.3	El método clásico . . . . .	14
2.3.1	Función de distribución clásica . . . . .	14
2.3.2	Condiciones iniciales . . . . .	16
2.3.3	Ecuaciones de movimiento . . . . .	19
2.4	Análisis de resultados dinámicos . . . . .	22
2.4.1	Probabilidades de transición y secciones eficaces . .	22
2.4.2	Densidades de momento durante la colisión . . . . .	25
2.4.3	Diagramas de flechas . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Estudio de los mecanismos de ionización en colisiones ión átomo</b>	<b>29</b>
3.1	Colisión $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$ . . . . .	29
3.2	Carácter molecular de la ionización . . . . .	30
3.3	Carácter explosivo de la ionización . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Otros métodos aplicados a colisiones ión átomo e ión molécula</b>	<b>69</b>

<b>5</b>	<b>Colisiones ión átomo</b>	<b>73</b>
5.1	Comparación con otros resultados . . . . .	73
5.2	Leyes de escala . . . . .	86
5.2.1	Ionización . . . . .	86
5.2.2	Captura . . . . .	90
5.3	Aplicación a iones vestidos . . . . .	94
5.3.1	Ionización . . . . .	94
5.3.2	Captura . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Colisiones ión molécula</b>	<b>107</b>
6.1	Comparación con otros resultados . . . . .	108
6.2	Leyes de escala . . . . .	120
6.2.1	Ionización . . . . .	120
6.2.2	Captura . . . . .	131
6.3	Aplicación a iones vestidos . . . . .	131
6.3.1	Ionización . . . . .	131
6.3.2	Captura . . . . .	132
<b>7</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Definición de los histogramas</b>	<b>143</b>
<b>B</b>	<b>Construcción de una función de distribución microcanónica y su uniformidad</b>	<b>145</b>
B.1	Variables aleatorias seleccionadas . . . . .	145
B.2	Uniformidad de $\varrho_M$ en estas variables . . . . .	147
<b>C</b>	<b>Ley de escala para una función de distribución hidrogenoide</b>	<b>151</b>
<b>D</b>	<b>Promedio sobre la orientación de la molécula al variar el origen del potencial efectivo <math>V_{ef}</math></b>	<b>155</b>
<b>E</b>	<b>Publicaciones y comunicaciones a Congresos</b>	<b>157</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Como es sabido, la fusión termonuclear controlada representa la mayor esperanza actual de producción no contaminante de energía, y se está dedicando actualmente un esfuerzo enorme a resolver los problemas científicos y tecnológicos del tema. Aunque se conocen los componentes básicos de los plasmas de fusión, tanto en los reactores existentes (tipo JET) como en los planificados para un futuro no muy lejano (ITER), existen especies atómicas y moleculares adicionales, llamadas cenizas o impurezas, que juegan un papel decisivo en el rendimiento del proceso de fusión [1].

Para conocer la composición de los plasmas se instalan en los reactores complicados sistemas de diagnóstico. Para una utilización eficaz, y una mejora del rendimiento de éstos, es necesario conocer las *secciones eficaces de ionización e intercambio de carga* de los procesos colisionales que ocurren dentro del plasma así como de los que resultan de las interacciones del plasma con las paredes del reactor y con los limitadores y desviadores que se incluyen para impedir tal contacto y eliminar las impurezas. Actualmente, las deficiencias más importantes en esta información se refieren a procesos de captura electrónica, disociación e ionización que involucran la molécula de  $H_2$  (en la práctica, las especies isotópicas  $D_2$ ,  $DT$  y  $T_2$ ). Completar las medidas con cálculos teóricos es muy útil, dada la necesidad de normalizar las secciones eficaces experimentales, es decir, expresar en unidades absolutas las secciones obtenidas en unidades arbitrarias. Esta normalización es necesaria cuando se emplean métodos de recuento de partículas en lugar de métodos ópticos. Para lograrla ha de usarse, bien la relación experimento teoría, o bien otros experimentos

de exactitud comprobada ('benchmark'). Lógicamente, el caso idóneo es cuando se dispone de ambos.

Por otra parte, desde un punto de vista puramente teórico es de gran importancia conocer los mecanismos de ionización en colisiones ión átomo (e ión molécula). Para el caso ión átomo, dichos mecanismos han sido exhaustivamente estudiados en el dominio de altas energías de colisión ( $v > 5u.a.$ ), utilizando métodos perturbativos basados en la serie de Born y en particular, el método de ondas distorsionadas (CDW) [2, 3]. En cambio, hay un desconocimiento casi total en el dominio llamado de energías intermedias, donde aparece el máximo de la sección eficaz de ionización y donde los procesos de ionización, captura y excitación son competitivos. Finalmente, es de interés conocer si los mecanismos son análogos en el caso de colisiones ión molécula, para lo cual es fundamental emplear una metodología que permita obtener secciones eficaces y probabilidades lo suficientemente exactas.

En principio, la mejor manera para elucidar dichos mecanismos, es partir de la utilización de un método *ab initio* como lo es el método molecular [4]. La palabra *ab initio* implica que se puede describir la colisión tan exactamente como se desee, sin más que aumentar la base de funciones en la cual se desarrolla la función de onda. En el método molecular, dichas funciones de base se construyen en la aproximación de Born-Oppenheimer, o sea, para núcleos fijos. Por ello, el método en principio parece limitado a bajas velocidades; más concretamente, a velocidades de colisión inferiores a la velocidad electrónica, por lo que no permitiría tratar la ionización, que es un proceso 'significativo' cuando la velocidad nuclear es superior a la electrónica [4]. Sin embargo, recientemente [5] se mostró que dicho razonamiento es incorrecto, y que con una base suficientemente extensa, el método molecular es capaz de describir la ionización; el problema es que con dicho método, es muy difícil distinguirla del proceso de intercambio de carga, ya que lo que se obtiene son probabilidades conjuntas. Para separarlas es indispensable el uso de funciones no moleculares llamadas *pseudoestados* que describan específicamente la ionización. Al inicio de este trabajo, se desconocía totalmente la estructura de tales funciones. Una situación parecida tiene lugar en el marco de desarrollos alternativos en términos de funciones atómicas en vez de moleculares [6].

Un problema relacionado con el anterior, es el llamado de *transferencia de mo-*

mento en el cálculo de secciones eficaces de captura electrónica. Para velocidades nucleares superiores a las electrónicas, es bien conocido que el modelo molecular (que es idóneo para energías menores) no es capaz de reproducir el rápido descenso de la sección eficaz de captura simple, en función de la energía [7]. Dado que el estado inicial de la colisión corresponde a un momento de arrastre del electrón por el núcleo (blanco), distinto al del estado final (de arrastre por el proyectil) dicho problema recibe el nombre de *transferencia de momento*. En principio, parecería que la solución radicara en describir dicho cambio de momento mediante lo que se ha llamado *factor de traslación* que describa el arrastre de los electrones por el núcleo al que ‘pertenecen’. En efecto, para velocidades ligeramente inferiores al máximo de la sección eficaz de intercambio de carga, o sea, antes de la caída abrupta de dicha magnitud, se ha mostrado [5] que la introducción de un *factor de traslación común* (a todas las funciones moleculares) permite mejorar sustancialmente la descripción que proporcionan los métodos moleculares. Sin embargo, a energías de colisión superiores el método mencionado describe la ionización atribuyéndola erróneamente a procesos de intercambio de carga [8]. Por ello, la introducción de *pseudoestados* mencionada anteriormente es imprescindible para resolver correctamente el problema de *transferencia de momento*.

Por otra parte, el desconocimiento sobre los procesos de ionización a energías bajas e intermedias ha dado lugar a una fuerte controversia partiendo de unos comentarios de Olson [9] sobre un posible mecanismo llamado tipo *punto de silla* (SPI), análogo al conocido de Wannier [10], de doble ionización atómica. A este respecto, un buen número de artículos ha sido publicado en los últimos años [9, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Evidentemente, el hecho de que este mecanismo haya sido encontrado mediante métodos clásicos lo ha hecho sospechoso, sobre todo en la comunidad de científicos que usan métodos perturbativos a altas energías [15]. Ciertamente, es conocido que los métodos clásicos no pueden describir efectos debidos a la forma de la función de onda en las zonas llamadas clásicamente prohibidas, como el efecto túnel, etc. Pero por otra parte, los métodos perturbativos no están libres de defectos a energías intermedias, donde pueden incluso proporcionar probabilidades de transición superiores a la unidad. Por ello, es básico contar con un modelo que proporcione secciones eficaces lo suficientemente exactas para poder investigar los

mecanismos dominantes de la ionización en el rango de energías intermedias. Como se mostrará en esta tesis, el método clásico proporciona tal modelo cuando se emplea adecuadamente. Ello nos permitirá aclarar por ejemplo, su relación con la descripción de la ionización que da el método molecular modificado con el *factor de translación común* [17]: se encuentra en este método, que las transiciones que dan lugar a probabilidades de ionización (es decir, que un estudio de las densidades correspondientes muestra que dan lugar a una nube ionizante) surgen entre estados moleculares con un máximo de densidad alrededor del punto de silla del potencial electrón-núcleos. Lo mismo ocurre con el método llamado de *cruces escondidos* [18, 19, 20] que representa la ionización a partir de series de transiciones entre estados moleculares.

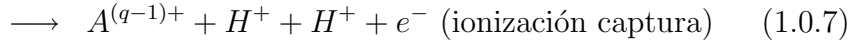
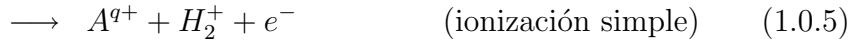
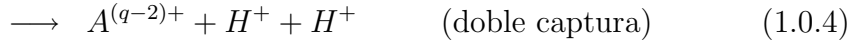
La presente tesis tiene dos vertientes que podríamos distinguir, una teórica y otra aplicada. La primera está referida a la descripción de los procesos de ionización a energías intermedias, en colisiones que involucran un solo electrón, con la intención de responder a las preguntas anteriormente planteadas. La segunda vertiente se relaciona con la comprobación de la bondad de la metodología aplicada, relacionándola con la bibliografía. Esto nos permite a su vez presentar por primera vez un estudio sistemático de secciones de intercambio de carga e ionización para todas las colisiones de ión multicargado (desnudo) con el átomo de H (D, T), aunque también se tratará brevemente el caso de proyectiles ‘vestidos’. Otra extensión de utilidad práctica es el caso de blancos moleculares ( $H_2$ ,  $D_2$ , DT y  $T_2$ ) ya que como anteriormente se ha mencionado, son de gran importancia en el estudio de los plasmas de fusión, debido sobre todo a la carencia existente de tratamientos teóricos, que ha impedido incluso la publicación de datos experimentales. Mostraremos que para el dominio de energías intermedias basta utilizar un modelo muy sencillo para describir los procesos monoeléctricos (ionización simple e intercambio de carga o captura electrónica simple) para colisiones con moléculas de  $H_2$ .

En concreto se presentan secciones eficaces en el rango de energías intermedias ( $7 \text{ keV}/amu < E < 10 \text{ MeV}/amu$ ) para las reacciones atómicas:





y las moleculares:



Los proyectiles desnudos que se considerarán en este trabajo  $A^{q+}$  son  $q = 1 - 8$ . Esta vertiente práctica se enmarca en los convenios: 8611/CF: “Interaction data for fusion reactor divertor modelling” y 10089/RO “Charge exchange in atom and ion-molecule collisions”, con el Organismo Internacional de la Energía Atómica (Viena), y ha sido parcialmente financiado por el proyecto “Reacciones de las moléculas radiactivas DT, T<sub>2</sub> en reactores de fusión”, con ENRESA (Cod. 0703240).

La metodología que emplearemos es el Método de Trayectorias Clásicas de Monte-Carlo (CTMC). Como se verá, es fácil de aplicar; más exacto de lo que habitualmente se supone, siempre y cuando las condiciones iniciales sean escogidas adecuadamente; y, sobre todo, proporciona una imagen clara de los mecanismos; éstos se mostrarán en detalle para el caso  $\text{He}^{2+} + \text{H}$ . Además, a diferencia de los métodos *ab initio* en los cuales cada sistema ha de ser tratado a título individual (es decir, con bases distintas y mecanismos diferentes), este modelo facilita el estudio sistemático, así como el posterior ajuste de los datos mediante expresiones empíricas, precisas, que pueden incorporarse de forma sencilla al tratamiento del equilibrio del plasma (ecuaciones maestras).

Esta tesis está organizada del modo siguiente:

En el capítulo 2 se hace referencia al Método de Trayectorias Clásicas de Monte Carlo (CTMC) en el marco de la *aproximación semiclásica iconal*, que es el formalismo básico que se ha empleado para describir los procesos electrónicos. Se presentan las aproximaciones súbita y de Franck-Condon para describir los movimientos vibrorotacionales del blanco molecular, y el *modelo de partículas independientes*, razonando cómo pueden obtenerse las probabilidades bielectrónicas (a partir de las monoelectrónicas) necesarias para obtener las secciones eficaces en colisiones ión

molécula. A continuación se describen los diferentes métodos para analizar los resultados dinámicos.

En el capítulo 3 se realiza un estudio minucioso sobre los mecanismos de ionización en colisiones ión átomo; en concreto, se trata la colisión  $\text{He}^{2+} + \text{H}$ . Se examina aquí el mecanismo de ionización de tipo *punto de silla*, y su relación con el carácter molecular de los electrones ionizantes. Posteriormente, se muestra el carácter ‘explosivo’ de la ionización y su incidencia en la forma de los *factores de translación*.

En el capítulo 4 se resumen los distintos métodos teóricos y experimentales con los que hemos comparado nuestros resultados.

En el capítulo 5 mostramos la aplicación realizada para colisiones ión átomo, comparando con resultados de otros autores, tanto teóricos como experimentales. En segundo lugar se presentan unas leyes de escala para secciones eficaces de ionización y captura, y finalmente, un breve estudio del caso de iones ‘vestidos’.

En el capítulo 6 se presenta un análisis paralelo al realizado en el capítulo 5 pero aplicado al caso de colisiones ión molécula. Se hace mención al problema de la autoionización del proyectil después de los procesos de captura e ionización.

En el capítulo 7 presentamos las conclusiones a las que nos ha llevado esta tesis.

En último lugar, mostramos en cuatro apéndices algunos detalles técnicos del método empleado tales como la definición de *histogramas*; la construcción de una función de distribución microcanónica a partir de variables para las que la densidad es uniforme; una ley de escala para una función de distribución *hidrogenoide* y finalmente, un procedimiento sencillo para promediar sobre la orientación de la molécula de  $\text{H}_2$  para potenciales efectivos no isotrópicos.

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

### 2.1 Unidades

En esta tesis las magnitudes y fórmulas teóricas se darán en unidades atómicas, lo que supone que la masa del electrón ( $m$ ), la carga del electrón ( $e$ ) y la constante de Plank dividida por  $2\pi$  ( $\hbar$ ) valen la unidad.

Las secciones eficaces, generalmente, se expresarán en  $cm^2$ ; la energía de la partícula incidente estará referida al sistema de laboratorio, en el que el núcleo del blanco está en reposo. Las secciones eficaces se expresarán en función de la energía de impacto del proyectil, medida normalmente en  $keV$  por unidades atómicas de masa ( $amu$ ); una  $amu$  es igual a la masa del protón, e igual 1837 veces la masa del electrón en ( $u.a.$ ). La relación entre ambas magnitudes, válida para energías no relativistas, es:

$$E (keV/amu) = 25 v^2 (u.a.)^2 \quad (2.1.1)$$

Como se ha mencionado en la Introducción, el dominio de energías que se ha considerado en esta tesis es  $7 keV/amu < E < 10 MeV/amu$ , es decir, las velocidades de colisión varían entre  $0.5u.a.$  a  $20u.a.$ .

## 2.2 Modelos colisionales: ión átomo e ión molécula

### 2.2.1 Aproximación semiclásica iconal

El hamiltoniano que describe el sistema formado por dos átomos en colisión en el sistema de coordenadas del centro de masas, y en unidades atómicas es:

$$H = H_{el} + T \quad (2.2.2)$$

siendo  $T$  el operador energía cinética para el movimiento nuclear,

$$T = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (2.2.3)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida de los núcleos y  $H_{el}$  es el hamiltoniano electrónico que describe el movimiento de los electrones en la aproximación de Born-Oppenheimer:

$$H_{el}(\mathbf{r}, R) = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right]_R - \frac{Z_B}{r_{iB}} - \frac{Z_P}{r_{iP}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_B Z_P}{R} \quad (2.2.4)$$

siendo  $Z_B$  y  $Z_P$  las cargas de los núcleos blanco y proyectil respectivamente,  $R$  es la distancia internuclear,  $r_{iB}$  y  $r_{iP}$  la distancia del electrón  $i$  a los núcleos B y P y  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones.

La función de onda que describe un estado estacionario del sistema es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.2.5)$$

La condición de contorno que se impone a esta ecuación para colisiones elásticas e inelásticas, define el límite asintótico de la función de onda  $\Psi$  como superposición de una onda plana incidente y ondas esféricas difundidas [21].

Para las colisiones que aquí se van a tratar, las energías son lo suficientemente altas (del orden de  $keV$ ), para que la longitud de onda de De Broglie, asociada al movimiento de los núcleos, sea muy pequeña comparada con la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones. En este caso, la función de onda  $\Psi$  presenta fuertes oscilaciones en función de  $\mathbf{R}$ . Podemos extraer parcialmente estas oscilaciones como una fase  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  introduciendo el vector  $\mathbf{k}$ , de módulo  $k = \sqrt{2E\mu}$ , cuya

dirección y sentido coinciden con el vector de dirección de la onda plana incidente, y desarrollando el resto en potencias de  $\mu^{-1}$ ,

$$\Psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}(\psi + \mu^{-1}\psi^{(1)} + \dots) \quad (2.2.6)$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger y utilizando la expresión (2.2.2) para  $H$  se tiene,

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\left[-\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \frac{i}{\mu}\mathbf{k}\nabla_R + H_{el}\right](\psi + \mu^{-1}\psi^{(1)} + \dots) = 0 \quad (2.2.7)$$

si despreciamos términos de orden superior a cero en  $\mu^{-1}$ , tenemos la llamada aproximación iconal [22]:

$$\left[-i\frac{\mathbf{k}}{\mu}\nabla_R + H_{el}\right]\psi(\mathbf{r}, R) = 0 \quad (2.2.8)$$

Habitualmente, el vector internuclear se expresa en coordenadas cilíndricas  $R = R(b, \phi, \mathcal{Z})$ . Para  $b$  y  $\phi$  fijos, la variación  $\partial/\partial\mathcal{Z} = \hat{\mathbf{k}}\cdot\nabla_R$  define una trayectoria nuclear lineal con parámetro de impacto  $b$ . Si introducimos una velocidad de colisión  $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}}{\mu}$  y un tiempo  $t = \frac{\mathcal{Z}}{v}$ , podemos reescribir la ecuación (2.2.8):

$$i\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right) = H_{el}\psi \quad (2.2.9)$$

Esta ecuación iconal o de parámetro de impacto debe resolverse para cada trayectoria nuclear,

$$\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t \quad (2.2.10)$$

y se puede interpretar como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un sistema formado por  $N$  electrones sometido al campo eléctrico formado por dos cargas puntuales  $Z_B$  y  $Z_P$ , que se desplazan en sentido contrario, a una velocidad constante  $\mathbf{v}$ , sobre dos rectas paralelas separadas una distancia  $b$ .

La derivada en la ecuación (2.2.9) se toma manteniendo constante la posición de los electrones respecto del centro de masas nuclear. Debe notarse que la extracción de una fase distinta a  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$  en (2.2.6) nos proporciona otra ecuación similar a (2.2.9) pero respecto a un origen de coordenadas electrónicas diferente [23].

### 2.2.2 Aproximaciones súbita y Franck-Condon

En el tratamiento de las colisiones ión- $\text{H}_2$  ( $\text{D}_2$ ,  $\text{DT}$ ,  $\text{T}_2$ ) hemos utilizado dos aproximaciones válidas en el dominio de energías de trabajo. Estas son: súbita y Franck-Condon [24, 25]. En el marco de la primera aproximación, se supone que el tiempo de

interacción del proyectil y la molécula es tan pequeño que ésta no modifica su estado vibrorotacional durante el tiempo en que se producen las transiciones electrónicas (captura, ionización, excitación). La segunda aproximación es habitual en espectroscopía: nuevamente debido a la rapidez con que transcurre la colisión [25], y teniendo en cuenta la forma picuda de la función de onda vibracional en el estado fundamental inicial, se tratan los procesos electrónicos manteniendo la distancia  $\mathfrak{R}$  entre los dos protones de la diatómica constante e igual a la distancia de equilibrio,  $\mathfrak{R}_{eq} = 1.4u.a..$  Para las moléculas isotópicas  $D_2$ ,  $DT$  y  $T_2$ , esta aproximación es aún más aplicable que para  $H_2$  pues la masa de éstas es mayor, y las funciones de onda vibracionales son aún más picudas. Con esta aproximación, puede aplicarse el desarrollo del apartado anterior **2.2.1** tomando como  $\mathbf{R}$  la distancia entre el proyectil y la diatómica, llegando a la ecuación iconal (2.2.9) para la función de onda electrónica:

$$i \left( \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_{eq}, t)}{\partial t} \right) = H_{el} \Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}_{eq}, t) \quad (2.2.11)$$

donde  $\mathbf{r}$  son las coordenadas electrónicas,  $\mathfrak{R}_{eq}$  es la distancia internuclear de equilibrio de la diatómica ( $1.4u.a.$ ) y  $\partial/\partial t = \mathbf{v} \nabla_R$ .

### 2.2.3 Hamiltoniano efectivo y modelo de partículas independientes

En nuestro trabajo, la descripción del blanco molecular se realizará a partir de un hamiltoniano efectivo. Aunque habitualmente este tipo de hamiltonianos se utiliza para describir la dinámica de electrones exteriores a un ‘core’ o núcleo interno, también ha sido empleado para sistemas tales como He y  $H^-$  [26, 27, 28] donde ambos electrones pertenecen a la misma capa, como es el caso de la molécula de  $H_2$ .

En nuestro caso, para representar el blanco emplearemos un modelo mono-electrónico, en el que la interacción del electrón ‘activo’ con el núcleo de  $H_2^+$  es descrita mediante un potencial coulombiano,  $V_{ef}(r) = -Z_{ef}/r$ . La carga efectiva,  $Z_{ef} = \sqrt{2U_{ion}} = 1.0995$ , se determina a partir del potencial vertical de ionización de  $H_2$ ,  $U_{ion} = 0.60449$  Hartree, a la distancia de equilibrio  $\mathfrak{R}_{eq} = 1.4u.a..$  Las razones por las que se espera que el modelo sea lo suficientemente exacto a energías intermedias son: i) el ajuste se hace a una magnitud física experimental, tal como es  $U_{ion}$ ,

la energía de ionización del electrón; ii) las transiciones electrónicas se realizan generalmente fuera de la zona molecular, que mide aproximadamente  $1u.a.$  si se toma como origen el centro geométrico de la molécula. El modelo supone además una dependencia pequeña de las interacciones  $A^{q+}-H_2$  con la orientación relativa de la diatómica. Para los sistemas tratados esta aproximación es habitualmente correcta, como se demuestra por ejemplo en el estudio *ab initio* de las dependencias angulares del estado fundamental y excitados del  $H_3^+$  (diferencias de energía y acoplamientos dinámicos) realizado por Elizaga *et al.* [30, 31, 32, 33]. Sin embargo, a medida que la velocidad nuclear aumenta, las colisiones próximas (con pequeños parámetros de impacto) se hacen más importantes, y el modelo puede mejorarse ligeramente variando la localización del centro del potencial coulombiano. Se comprueba que para distancias internucleares pequeñas,  $\Re < 1u.a.$ , el centro geométrico de la diatómica está favorecido mientras que para superiores,  $\Re > 1.5u.a.$ , resulta más favorable centrar el potencial en el núcleo más próximo al proyectil,  $A^{q+}$ . En este trabajo se han empleado ambas posibilidades, pudiendo considerarse la variación de los resultados como medida del ‘error’ introducido con el modelo monocéntrico.

Al emplear una aproximación monolectrónica para describir las transiciones, debe incorporarse el aspecto multieletrónico de los procesos para calcular las secciones eficaces correspondientes. Una descripción aproximada y relativamente buena dentro del dominio de energías considerado, es el llamado ‘*modelo de partículas independientes*’ [4, 27, 34, 35, 36, 37], en el que se supone que la probabilidad de un proceso determinado viene dada por el producto de las probabilidades de los procesos monolectrónicos correspondientes. Las probabilidades de transición bielectrónicas se obtienen entonces de forma sencilla a partir de las monolectrónicas  $P_i$  y  $P_c$  de ionización y captura, respectivamente:

$$P_{is} = 2 P_i P_e \quad \text{ionización simple} \quad (2.2.12)$$

$$P_{cs} = 2 P_c P_e \quad \text{captura simple} \quad (2.2.13)$$

$$P_{di} = P_i^2 \quad \text{doble ionización} \quad (2.2.14)$$

$$P_{dc} = P_c^2 \quad \text{doble captura} \quad (2.2.15)$$

$$P_{ti} = 2 P_i P_c \quad \text{ionización más captura} \quad (2.2.16)$$

donde  $P_e = 1 - P_i - P_c$ . Este modelo considera a los dos electrones como

equivalentes y no tiene en cuenta la correlación electrónica.

## 2.3 El método clásico

### 2.3.1 Función de distribución clásica

En esta tesis, el dominio de energías de trabajo es lo suficientemente alto [38, 39] como para que las probabilidades de transición electrónicas puedan calcularse mediante un modelo estadístico clásico. Para ello, pasamos de la descripción cuántica (esencialmente estadística) descrita por la función de onda  $\psi(\mathbf{r})$ , que es solución de las ecuaciones (2.2.9) y (2.2.11), a una estadística clásica dada por una función de distribución en el espacio de las fases,  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ . Esta función verifica la ecuación de Liouville,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H_{el}] \quad (2.3.17)$$

donde  $H_{el}$  es la magnitud clásica que corresponde al operador  $H_{el}$  de las expresiones (2.2.10) y (2.2.11). Para resolver la ec. (2.3.17) en el caso de un solo electrón utilizaremos un colectivo estadístico de  $N$  cargas puntuales no interaccionantes:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \cdot \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t)) \quad (2.3.18)$$

donde  $\mathbf{r}_j(t)$  y  $\mathbf{p}_j(t)$  dependen del tiempo, y son las coordenadas de posición y momento del electrón  $j$ , que describen su trayectoria, y  $N$  es el número total de electrones que describen la estadística clásica.

Introduciendo (2.3.18) en (2.3.17) pueden obtenerse facilmente las ecuaciones de movimiento. Empecemos por la derivada parcial en  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\partial \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))}{\partial t} \cdot \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t)) + \frac{\partial \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t))}{\partial t} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \right] \quad (2.3.19) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ -\dot{\mathbf{r}}_j \cdot \frac{\partial \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t)) - \dot{\mathbf{p}}_j \cdot \frac{\partial \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t))}{\partial \mathbf{p}} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \right] \end{aligned}$$

obsérvese que hemos cambiado de variable:  $\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t) \rightarrow \mathbf{r}$  puesto que es equivalente derivar respecto a una u otra. Llamemos por comodidad  $H = H_{el}$  y determinemos ahora el corchete de Poisson de la ecuación (2.3.17):

$$-[\rho, H] = -\frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.3.20)$$



$$= -\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\partial \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t))}{\partial \mathbf{r}} \cdot \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t)) \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\partial \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_j(t))}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}$$

Por las propiedades de la función delta, igualamos los coeficientes de las derivadas que aparecen en las ecuaciones anteriores (2.3.19) y (2.3.20), y encontramos:

$$\dot{\mathbf{r}}_j(t) = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_j(t)} \quad (2.3.21)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_j(t) = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_j(t)} \quad (2.3.22)$$

que son las ecuaciones de Hamilton que describirán la dinámica de nuestro sistema, lo que implica que durante la colisión cada una de las partículas obedecerá las leyes de Newton. Esta es una manera práctica de calcular la función de distribución  $\rho$ , que proporciona *histogramas* de las distribuciones espaciales y de momento, y que habitualmente es denominado ‘método de trayectorias clásicas de Monte-Carlo’. Por tanto, será necesaria una gran estadística para tener una descripción cuasicontinua de la dinámica; en general, tomaremos  $N = 20000$  electrones. Hemos comprobado la convergencia de las secciones eficaces tomando este número de trayectorias para velocidades de colisión  $v > 1u.a.$ ; sin embargo, para alcanzar la convergencia en colisiones de  $v < 1u.a.$  ha sido necesario tomar  $N = 30000$ . El error estadístico estimado es del orden 2 – 5%. En el **apéndice A** puede encontrarse la definición de los histogramas de densidad que se obtienen.

A diferencia de nuestro método CTMC, el más conocido es el empleado por Olson y Salop [41] y otros autores [16, 27, 29, 36, 42, 46, 50, 51], que consiste resolver las ecuaciones de Hamilton para un sistema de tres cuerpos (dos núcleos y un electrón). En consecuencia, las trayectorias son más costosas de integrar. El parámetro de impacto se selecciona aleatoriamente por lo que para comparar con nuestras estadísticas habrá que dividir el número de trayectorias que se usan en el método de Olson y Salop por el número de parámetros de impacto. Teniendo ésto en cuenta, puede decirse que nuestros cálculos son más precisos que la mayoría de los realizados anteriormente.

Nuestro tratamiento clásico, en el que el movimiento electrónico es descrito estadísticamente mediante un colectivo de trayectorias electrónicas, es paralelo al método semiclásico de parámetro de impacto empleado habitualmente a energías

bajas-intermedias [4]; fue empleado anteriormente por Toshima *et al.* [45], produciendo secciones eficaces en un acuerdo excelente con los cálculos a tres cuerpos realizados por diferentes autores como Schmidt *et al.* [46], a fin de resolver la ecuación de Liouville [47, 48] para una variedad de problemas colisionales.

### 2.3.2 Condiciones iniciales

En la descripción cuántica del blanco, ecs. (2.2.10-11), el sistema tiene una energía inicial que es autovalor del hamiltoniano atómico:  $H_o = \lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ . Para un sistema donde las interacciones son puramente culombianas la correspondencia entre la mecánica cuántica y la clásica es muy próxima si para describir el blanco la distribución estadística inicial que se emplea es la *distribución microcanónica* (energía inicial fija), tal y como propusieron Abrines y Percival [40]. Esta corresponde a un colectivo inicial  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, \mathbf{b}, t \rightarrow -\infty) = \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E)$  en el que todos los electrones tienen a la misma energía inicial  $E$ , y  $Z = \sqrt{-2E}$  es la carga nuclear. Si el blanco es el átomo de Hidrógeno se toma  $E = -0.5$  Hartree, energía de su estado fundamental; si es la molécula de  $H_2$ , tomaremos el valor de su potencial de ionización, como se ha dicho en el apartado anterior,  $E = -U_{ion} = -0.60449$  Hartree. En los dos casos el hamiltoniano electrónico que describe al sistema inicialmente es:

$$H_o(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r} \quad (2.3.23)$$

donde  $Z = Z_B$ , es la carga nuclear del blanco, y se toma como referencia el sistema de laboratorio con el origen de coordenadas en el núcleo del blanco. La función de distribución microcanónica tiene la siguiente expresión [40]:

$$\varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E) \equiv \frac{1}{K} \delta(H_o(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E) \equiv \frac{(-2E)^{5/2}}{8\pi^3 Z^3} \delta\left(\frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r} - E\right) \quad (2.3.24)$$

donde  $\delta$  es la función delta. En el **apéndice B** se muestra la forma de construir una función de distribución microcanónica y su uniformidad en las variables aleatorias seleccionadas. El valor de  $K$  en (2.3.24) se obtiene a partir de la condición de normalización de las densidades espacial  $\varrho_M(\mathbf{r})$  o de momentos  $\varrho_M(\mathbf{p})$ , es decir

$$\begin{aligned} \varrho_M(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{p} \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \longrightarrow \int d\mathbf{r} \varrho_M(\mathbf{r}) = 1 \\ \varrho_M(\mathbf{p}) &= \int d\mathbf{r} \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \longrightarrow \int d\mathbf{p} \varrho_M(\mathbf{p}) = 1 \end{aligned} \quad (2.3.25)$$

La introducción de la expresión (2.3.24) en la ecuación de Liouville (2.3.17) muestra que  $\varrho_M$  es constante en el tiempo en ausencia del proyectil, algo indispensable para que los resultados que se obtengan sean estables respecto al tiempo inicial de colisión, veámoslo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varrho_M}{\partial t} &= -[\varrho_M, H] = -\frac{\partial \varrho_M}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \varrho_M}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} = \\ &= -\frac{\partial \varrho_M}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \varrho_M}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} = 0 \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

Las distribuciones radiales de probabilidad espacial  $\varrho_M(r)$  y de momento  $\varrho_M(p)$  obedecen a las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \varrho_M(r) &= 4\pi r^2 \int \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{16}{\pi R_o^3} r^2 \left( \frac{R_o}{r} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[ \frac{2}{\pi} r^2 \left( \frac{2}{r} - 1 \right)^{1/2} \right]_{para H(1s)} \end{aligned} \quad (2.3.27)$$

$$\begin{aligned} \varrho_M(p) &= 4\pi p^2 \int \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} = \frac{32}{\pi P_o^3} p^2 \left( \frac{p^2}{P_o^2} + 1 \right)^{-4} = \\ &= \left[ \frac{32}{\pi} p^2 (p^2 + 1)^{-4} \right]_{para H(1s)} \end{aligned} \quad (2.3.28)$$

donde  $R_o = Z/|E|$  y  $P_o = 2|E|$ .

Como es bien sabido, la ecuación (2.3.28) reproduce exactamente la densidad inicial de momentos que predice la mecánica cuántica. Esto no es cierto para la ecuación (2.3.27), que es demasiado compacta y tiene un corte en  $R_o$ , correspondiente a órbitas altamente excéntricas, lo que la diferencia de la distribución espacial cuántica,  $|\phi(r)|^2$ , la cual permite al electrón tener una probabilidad finita fuera de la región accesible clásicamente,  $r > R_o$ . Las densidades cuánticas  $|\psi(p)|^2$  y  $|\phi(r)|^2$ , verifican la ecuación de Schrödinger en el espacio de posiciones y de momentos respectivamente,

$$\left[ -\frac{\nabla_r^2}{2} + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}) \quad (2.3.29)$$

$$\left[ \frac{p^2}{2} - E \right] \psi(\mathbf{p}) = - \int d\mathbf{p}' \bar{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \psi(\mathbf{p}') \quad (2.3.30)$$

donde  $\psi(\mathbf{p})$  es la función de onda en el espacio de momentos y se define como la transformada de Fourier de  $\phi(\mathbf{r})$ :

$$\psi(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} \phi(\mathbf{r}) \quad (2.3.31)$$

Para un orbital 1s las densidades correspondientes vienen dadas por:

$$\varrho_Q(r) = |\phi(r)|^2 = 4 r^2 \left(\frac{Z}{a_o}\right)^3 e^{-2Zr/a_o} = \left[4 r^2 e^{-2r}\right]_{paraH(1s)} \quad (2.3.32)$$

$$\varrho_Q(p) = |\psi(p)|^2 = \frac{32}{\pi} \frac{p^2}{(1 + \frac{p^2}{(Zp_o)^2})^4} = \left[\frac{32}{\pi} \frac{p^2}{(1 + p^2)^4}\right]_{paraH(1s)} \quad (2.3.33)$$

donde para el átomo de hidrógeno  $Z = a_o = 1$  y  $p_o = \hbar/a_o = 1$ . Como se muestra en [16, 38, 61] una consecuencia del defecto de  $\varrho_M(r)$  es la mala reproducción de las secciones eficaces cerca del umbral de ionización.

En la figura (2.1) se muestra la comparación entre las densidades clásicas radiales, espacial y de momento, obtenidas a partir de nuestros histogramas, con las ‘exactas’ para el orbital 1s de átomo de Hidrógeno,  $|\phi(r)|^2$  y  $|\psi(p)|^2$ , ecs. (2.3.32) y (2.3.33), respectivamente. Puede observarse que, como hemos dicho, las densidades de momentos coinciden, mientras que la densidad de posición microcanónica sufre un corte abrupto en  $R_o = 2u.a.$ .

El comportamiento defectuoso de la distribución microcanónica puede ser subsanado empleando otra función inicial, propuesta originariamente por Hardie y Olson [42], que es una superposición de ocho distribuciones microcanónicas:

$$\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E) \equiv \sum_{j=1}^8 a_j \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E_j) \quad (2.3.34)$$

donde  $a_j$  son los pesos de cada microcanónica tales que  $\sum_j a_j = 1$ . Al ser estos pesos independientes de  $t$ , según la ecuación (2.3.26), también se obtiene una función de distribución estable en el tiempo, en ausencia del proyectil. Las energías  $E_j$  y los pesos  $a_j$  de la ecuación precedente ( $j = 1, \dots, 8$ ) han sido calculados por Hardie y Olson para conseguir unas distribuciones espacial y de momento próximas a las correspondientes cuánticas mediante un ajuste de mínimos cuadrados de  $\varrho_H(\mathbf{r})$ , comprobando la bondad de la densidad de momentos correspondiente  $\varrho_H(\mathbf{p})$  y la condición para la energía inicial del blanco:  $\bar{E} = \sum_j a_j E_j = E$ . En el resto de la tesis, a esta función de distribución (2.3.34) la llamaremos *hidrogenoide*. En la práctica, su construcción es análoga a la de una microcanónica. Se toman ocho energías que varían  $-2 \leq E_j \leq -0.25$  Hartree, a cada una se le asigna un número de electrones igual a  $N \cdot a_j$ , es decir, al producto del número total de trayectorias consideradas por el peso de cada energía. En la tabla 1 pueden observarse damos los valores propuestos por Hardie y Olson [42]. Destacamos que el mayor peso  $a_j$  es el asociado

a la energía real del estado  $1s$  del átomo de Hidrógeno,  $E_j = -0.5$  Hartree, como es lógico. En la figura (2.1), donde también están representadas las distribuciones espacial y de momento hidrogenoides, puede observarse que la primera presenta un comportamiento muy similar al cuántico y que la de momentos ajusta muy bien al exacto.

**Tabla 1.**  $E_j$  y  $a_j$  asociadas a las ocho funciones microcanónicas de la ec. (2.3.34)

$E_j$	-2.0	-1.0	-0.6667	-0.5	-0.4	-0.3333	-0.2857	-0.25
$a_j$	.016	0.0984	0.1923	0.2185	0.1849	0.1349	0.092	.063

En el **apéndice C** se demuestra que para cualquier blanco hidrogenoide pueden escalarse los valores de  $E_j$  y  $a_j$  fácilmente a partir de los calculados por Hardie y Olson [42] para el átomo de H. Como allí se explica, esta ley de escala que presentamos es diferente a la debida a Abrines y Percival [40], y extensamente utilizada por Reinhold y Burgdörfer [51].

En la bibliografía pueden encontrarse distribuciones alternativas que generan buenas densidades de posición y momento para sistemas hidrogenoides, tales como la basada en la *función de Wigner* cuántica del espacio de fases, empleada por Eichenauer *et al.* [60], o la basada en la inversión de la densidad espacial utilizada por Cohen [61]. Sin embargo, estos métodos son más difíciles de implementar. Además, estas distribuciones no son estrictamente estacionarias en el tiempo, y los resultados que producen no son necesariamente mejores, como veremos más adelante.

### 2.3.3 Ecuaciones de movimiento

Una vez obtenida la distribución inicial,  $\varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E)$  o  $\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E)$ , para tratar la colisión, hacemos aparecer al proyectil. Nuestra descripción estadística va a consistir en un haz uniforme de proyectiles desnudos  $A^{q+}$  ( $q = 1 - 8$ ) no interaccionantes que se mueve siguiendo trayectorias lineales respecto al núcleo del blanco  $\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t$ , es decir, en la dirección positiva OZ con velocidad de colisión  $\mathbf{v}$  y a una distancia  $b$  (parámetro de impacto) del núcleo blanco (H o  $H_2$ ) en la dirección del eje OX. En el espacio de las fases, las coordenadas iniciales proyectil son:  $\mathbf{r}_P = b\hat{x} - 50\hat{z}$  y  $\mathbf{p}_P = \mathbf{v} = v\hat{z}$ ; ya que se ha comprobado que es suficiente tomar un tiempo inicial

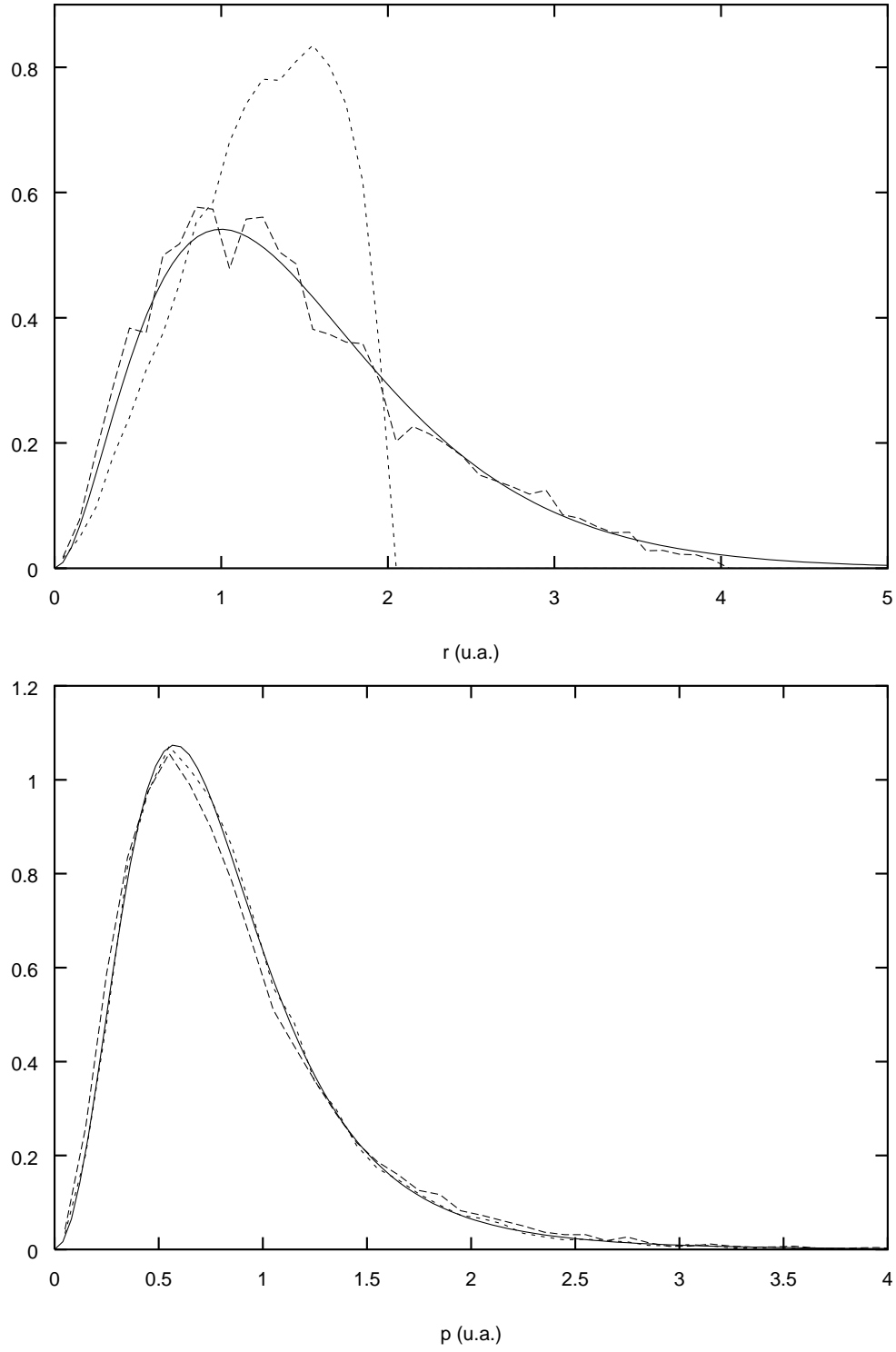


Figura 2.1: Distribuciones iniciales radiales: espacial (arriba) y de momentos (abajo). Expresión cuántica analítica  $\rho_Q$ , ecs. (2.3.32,33) (—); microcanónica  $\rho_M$ , ecs. (2.3.27,28) (· · ·) e hidrogenoide  $\rho_H$  (- - -)

$t_i = -\frac{50}{v}u.a..$  El eje OY es perpendicular al plano OXZ de colisión. En el transcurso de la colisión, las interacciones entre el electrón y los núcleos producen un potencial dependiente del tiempo:

$$V(\mathbf{r}, t) = V_B(\mathbf{r}) + V_P(\mathbf{r} - \mathbf{b} - \mathbf{v} \cdot t) \quad (2.3.35)$$

donde  $\mathbf{r}$  es el vector de posición del electrón respecto al blanco (que es el origen de coordenadas y está en reposo),  $V_B$  y  $V_P$  son los potenciales de interacción con el blanco y el proyectil respectivamente. La función de Hamilton que describe al sistema es:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{p^2}{2} + V_B(\mathbf{r}) + V_P(\mathbf{r} - \mathbf{b} - \mathbf{v} \cdot t) = \frac{p^2}{2} - \frac{Z_B}{|\mathbf{r}_B|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_P|} \quad (2.3.36)$$

siendo  $p = [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]^{1/2}$ ,  $\mathbf{r}_B = \mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}_P = \mathbf{r} - \mathbf{b} - \mathbf{v} \cdot t$ .

Las ecuaciones de Hamilton, recordando las expresiones (2.3.21) y (2.3.22) e introduciendo el hamiltoniano anterior, son:

$$\frac{dx}{dt} = p_x \quad \frac{dy}{dt} = p_y \quad \frac{dz}{dt} = p_z \quad (2.3.37)$$

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{Z_B x}{r_B^3} - \frac{Z_P(x-b)}{r_P^3} \quad (2.3.38)$$

$$\frac{dp_y}{dt} = -\frac{Z_B y}{r_B^3} - \frac{Z_P y}{r_P^3} \quad (2.3.39)$$

$$\frac{dp_z}{dt} = -\frac{Z_B z}{r_B^3} - \frac{Z_P(z-vt)}{r_P^3} \quad (2.3.40)$$

Éstas se integran numéricamente hasta una distancia de alejamiento de blanco-proyectil determinada, generalmente  $Z_{max} = vt_{max} = 500u.a..$  Para describir los mecanismos, durante la colisión introducimos un contador de fotos, es decir, se eligen distancias sobre el eje OZ en las que guardamos todos los datos colisionales que definen la trayectoria de los núcleos y de cada electrón que forma parte de la estadística. La subrutina de integración ha sido tomada del programa PAMPA [43] y está basada en el algoritmo de Burlish y Stoer [44] simplificado a variable real. Esta subrutina realiza una integración de paso variable en el tiempo con una precisión de  $10^{-10}u.a.$  sobre cada trayectoria. Las trayectorias que, dentro de esta precisión, ‘caigan’ sobre alguno de los dos núcleos, es decir sean casi singulares, no son tenidas en cuenta porque causan dificultades numéricas al programa: el paso de integración

disminuye excesivamente y por ello aumenta enormemente el tiempo de integración de la trayectoria. Es importante hacer notar que son muy pocas estas trayectorias, del orden de 2 a 10 sobre un total de 20000, según la velocidad de colisión.

Una vez finalizada la colisión, se guardan las  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t(n_F))$  funciones de distribución, en forma de una matriz  $Y(N, j, n_F)$ , que para cada uno de los  $N$  electrones, contendrá sus posiciones y momentos ( $j$ ), para cada foto ( $n_F$ ). Las coordenadas electrónicas respecto de cada núcleo, para una foto determinada asociada a un tiempo de foto  $t(n_F) = \mathcal{Z}(n_F)/v$ , son:

$$\begin{aligned} r_B &= r = [x^2 + y^2 + z^2]^{1/2} \\ r_P &= r - |\mathbf{r} - \mathbf{R}| = [x^2 + y^2 + z^2 + b^2 + v^2 t^2 - 2(xb + zvt)]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.3.41)$$

A partir de ellas, pueden calcularse las energías cinética y potencial, respecto a cada núcleo, del electrón serán:

$$T_B = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (2.3.42)$$

$$T_P = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2 + (p_z - v)^2) \quad (2.3.43)$$

$$V_B = -\frac{Z_B}{r_B} \quad (2.3.44)$$

$$V_P = -\frac{Z_P}{r_P} \quad (2.3.45)$$

lo que nos permite obtener las energías atómicas y moleculares, como se describe a continuación.

## 2.4 Análisis de resultados dinámicos

### 2.4.1 Probabilidades de transición y secciones eficaces

#### Selección de trayectorias según procesos

Una vez que se tiene toda la información referente a la trayectoria de cada uno de los  $N$  electrones que forman nuestra estadística, para una velocidad de colisión  $\mathbf{v}$  y un parámetro de impacto  $\mathbf{b}$ , ha de aplicarse un criterio adecuado de selección que nos permita distinguir los procesos físicos resultantes. En este trabajo se ha aplicado el



*criterio de las energías* [16, 50], que es el más usual y que está basado en el análisis de las energías finales (para el tiempo final o asintótico:  $t_{max} = \mathcal{Z}_{max}/v$ ) de enlace de cada electrón respecto al blanco  $E_B$  y al proyectil  $E_P$ :

$$E_B = T_B + V_B = \frac{1}{2} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] - \frac{Z_B}{r_B} \quad (2.4.46)$$

$$E_P = T_P + V_P = \frac{1}{2} [p_x^2 + p_y^2 + (p_z - v)^2] - \frac{Z_P}{r_P} \quad (2.4.47)$$

Diremos que ocurre un proceso de ionización cuando el electrón no quede ligado a ninguno de los dos núcleos:  $E_B > 0$  y  $E_P > 0$ ; se dirá que el electrón queda capturado por el proyectil cuando su energía de enlace respecto a este núcleo sea negativa y lógicamente, positiva respecto al blanco:  $E_B > 0$  y  $E_P < 0$ . En el caso en que  $E_B < 0$ , el electrón quedará ligado al blanco y se tratará de una colisión elástica o de una excitación.

Para extraer información de la dinámica (estadísticamente promediada), definiremos unas funciones de distribución parciales por procesos  $\rho^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t)$  del conjunto de trayectorias consideradas, con  $\alpha = i$  (ionización),  $c$  (captura) y  $e$  (resto).

A partir de los valores asintóticos de las funciones de distribución ( $t_{max}$ ), las correspondientes probabilidades monoelectrónicas de ionización  $P_i$ , y captura  $P_c$  vendrán dadas por:

$$P_{i,c}(v, b) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \rho^{i,c}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t_{max}) \quad (2.4.48)$$

En la práctica, las integrales (2.4.48) son sustituidas por las correspondientes sumas sobre  $\mathbf{r}_j$  y  $\mathbf{p}_j$ , en los *histogramas* definidos como en el apéndice **A**. Las secciones eficaces que presentamos en este trabajo,  $\sigma_i$  y  $\sigma_c$ , se obtienen por integración numérica, mediante el método de Simpson compuesto, sobre todos los parámetros de impacto:

$$\sigma_{i,c}(v) = 2\pi \int_0^\infty db \, b \, P_{i,c}(v, b) \quad (2.4.49)$$

### Probabilidades y secciones parciales de captura

Además del análisis de probabilidades de captura de transición, se ha realizado en algunos casos, un estudio más fino de estas probabilidades a niveles electrónicos específicos del ión  $A^{(q-1)+}$ , debido a su interés, tanto en ión átomo para comparar con resultados experimentales y teóricos (semiclásicos), como en ión molécula para determinar la contribución de los procesos de autoionización (doble captura).

A fin de identificar el nivel cuántico final  $n$  de  $A^{(q-1)+}$ , al cabo de una trayectoria clásica, debemos dividir el espacio de fases clásico en ‘cubos’; a cada uno se le asociará un estado cuántico con un  $n$  definido. Siguiendo el trabajo de Becker y MacKellar [52], definimos un índice  $n_c = Z_P/\sqrt{-2E_P}$ , siendo  $E_P$  la energía de enlace del electrón capturado respecto al proyectil, ec. (2.4.47). El principio de pesos proporcionales (clásico-cuánticos) supone que volúmenes relativos de subespacios clásicos son equivalentes a números de estados cuánticos. La correspondencia de la ‘densidad de estados’ conduce a la definición de un ‘cubo’ asociado a un número cuántico  $n$  como:

$$[(n - \frac{1}{2})(n - 1)n]^{1/3} < n_c \leq [n(n + \frac{1}{2})(n + 1)]^{1/3} \quad (2.4.50)$$

Una discusión sobre ‘el principio de correspondencia de densidad de estados’ puede encontrarse en [53].

Desde el punto de vista práctico, hemos definido funciones de distribución de captura parciales por niveles  $n$  que verifiquen la relación (2.4.50),  $\rho_n^c(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t)$ , de forma que las probabilidades de captura parciales se determinan a partir de los valores asintóticos de éstas (para  $t_{max}$ ) y vienen dadas por:

$$P_{c_n}(v, b) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \rho_n^c(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t_{max}) \quad (2.4.51)$$

donde se ha tomado  $n = 1, \dots, 13$  y se han añadido al nivel  $n = 13$  todos los electrones capturados y exteriores a  $n = 12$ . Las integrales nuevamente son sustituidas por las sumas sobre los histogramas correspondientes. Las secciones eficaces de captura parciales  $\sigma_{c_n}$  resultan de la integración numérica de las  $P_{c_n}(v, b)$  sobre todos los valores de  $b$ ,

$$\sigma_{c_n}(v) = 2\pi \int_0^\infty db \, b \, P_{c_n}(v, b) \quad (2.4.52)$$

### Modelo de partículas independientes para colisiones ión- $H_2$ : probabilidades y secciones

En el apartado **2.2.3** se ha presentado este modelo, que propone la obtención de probabilidades de transición bielectrónicas para colisiones ión- $H_2$  a partir de las monoelectrónicas,  $P_i, P_c$ , mediante las relaciones (2.2.12-16). Según la ec. (2.4.49),

tenemos:

$$\text{Ionización Simple} \quad \sigma_{si}(v) = 4\pi \int db \, b \, P_i(b, v) \, P_e(b, v) \quad (2.4.53)$$

$$\text{Captura Simple} \quad \sigma_{sc}(v) = 4\pi \int db \, b \, P_c(b, v) \, P_e(b, v) \quad (2.4.54)$$

$$\text{Doble ionización} \quad \sigma_{di}(v) = 2\pi \int db \, b \, P_i^2(b, v) \quad (2.4.55)$$

$$\text{Doble captura} \quad \sigma_{dc}(v) = 2\pi \int db \, b \, P_c^2(b, v) \quad (2.4.56)$$

$$\text{Ionización más captura} \quad \sigma_{ti}(v) = 4\pi \int db \, b \, P_i(b, v) \, P_c(b, v) \quad (2.4.57)$$

con  $P_e = 1 - P_i - P_c$ . Generalmente  $\sigma_{ti}$  se encuentra en la bibliografía, como *Transfer ionization*, de ahí el subíndice.

En estas ecuaciones, el potencial efectivo  $\text{H}_2^+ - e^-$  está localizado en el centro geométrico de la molécula, por lo que  $P^{i,c,e}$  sólo dependen de  $b$  y  $v$  en módulo. Como se mencionó anteriormente, es interesante estudiar la sensibilidad de los resultados respecto a la localización del potencial efectivo. Hemos variado ligeramente el origen de  $V_{ef}$  aproximándolo del origen geométrico al núcleo de  $\text{H}_2$  más cercano al proyectil. Para este nuevo origen, las probabilidades monoelectrónicas (2.2.48) dependen de la orientación de los vectores  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{v}$  respecto al eje de la diatómica, por tanto, es necesario promediar sobre la orientación de  $\mathbf{v}$  e integrar sobre  $\mathbf{b}$ ; las nuevas *secciones eficaces promediadas* sobre la orientación las denotaremos:  $\bar{\sigma}_{si}(v), \bar{\sigma}_{sc}(v), \bar{\sigma}_{di}(v), \bar{\sigma}_{dc}(v), \bar{\sigma}_{ti}(v)$ . Estas integraciones han sido realizadas haciendo uso de la ecuación (D.0.2), siguiendo el método ideado por Errea *et al.* [25] para colisiones ión diátomo. En el **apéndice D** puede encontrarse una explicación más amplia a este respecto.

### 2.4.2 Densidades de momento durante la colisión

Las distribuciones de probabilidad que se obtienen,  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t)$ , vienen dadas en función de nueve variables: las seis electrónicas,  $v$ ,  $b$  y  $t$ . Para extraer información de la dinámica de la colisión, reducimos por integración el número de variables, calculando funciones de distribución reducidas al espacio de posición o de momentos. En esta tesis nos restringiremos a las segundas, que junto con los diagramas de flechas (ver siguiente apartado) nos ofrecen una buena descripción de los mecanismos. Para tener información de las densidades espaciales ver nuestro trabajo [54]; para ser

breves, no presentamos estas densidades en la tesis.

Con intención de estudiar la evolución temporal de las densidades de momentos de la nube ionizante, proyectamos en un eje fijo y paralelo a la dirección del proyectil  $\mathbf{v}$ , es decir, OZ:

$$\rho(p_z, v, b, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t) \quad (2.4.58)$$

ello supone integrar (es decir, sumar) sobre las coordenadas de posición, y sobre  $p_x$  y  $p_y$ . Como se ha mencionado previamente, en nuestro sistema de referencia,  $\mathbf{b} = b\hat{x}$  y OY es el eje perpendicular al plano de colisión.

### 2.4.3 Diagramas de flechas

La forma más sencilla de representar simultaneamente posiciones y momentos de los electrones ionizantes, y así estudiar detalladamente su comportamiento y explicar la estructura de las densidades espacial y de momento, es mediante los *diagramas de flechas*. Básicamente consiste en mostrar las posiciones y los momentos de unos pocos electrones representativos, contenidos en una lámina definida en el plano de colisión OXZ, de espesor  $2\varepsilon$ , es decir, con un valor  $-\varepsilon < y < \varepsilon$ .

Puesto que para cada posición de proyectil  $\mathcal{Z}(n_F)$  tenemos los valores de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  para cada electrón, los representaremos en el plano OXZ a partir de unos vectores cuyas coordenadas son:  $(x, z)$  (origen de la flecha) y  $(x + \ell p_x, z + \ell p_z)$  (extremo). Para optimizar la claridad de la figura, multiplicamos la longitud de los vectores por un factor  $\ell$ .

Este análisis se realiza para distintas velocidades, parámetros de impacto y para distintos tiempos, según nos interese estudiar justo el momento de máximo acercamiento, el comportamiento asintótico, u otros. Las trayectorias que vamos a mostrar serán exclusivamente de electrones ionizantes, pues son los mecanismos de ionización los que tratamos de comprender.

En la práctica, según el origen respecto al cual definamos los momentos electrónicos, tendremos representaciones gráficas distintas:

- Con respecto al blanco:  $\mathbf{p_B} = \mathbf{p}$
- Con respecto al proyectil:  $\mathbf{p_P} = \mathbf{p} - \mathbf{v}$

- Con respecto al centro de fuerzas nuclear:  $\mathbf{p}_F = \mathbf{p} - \chi \mathbf{v}$ , con  $\chi = \frac{1}{1 + \sqrt{(Z_P/Z_B)}}$

En principio, esta tercera representación es interesante desde un punto de vista histórico puesto que en la bibliografía, como se ha mencionado en la Introducción, ha habido una gran controversia sobre la importancia del llamado mecanismo de ionización de *punto de silla*. Esta predicción, presentada originariamente por Olson [11], preveía que una fracción significativa de los electrones ionizados (tratados como partículas clásicas, al igual que en esta tesis) se encontraban moviéndose alrededor del *punto de silla* del potencial clásico, que por definición, es la posición en la cual la fuerza coulombiana ejercida por el núcleo blanco sobre el electrón es igual y opuesta a la fuerza ejercida por el proyectil (centro de fuerzas).

La localización de este punto se determina haciendo  $\mathbf{F} = \nabla V = 0$  donde  $V$  viene dado por la ecuación (2.3.35). Operando de esta forma, se encuentra que la posición del punto de silla, relativa al núcleo blanco, viene dada por:

$$\mathbf{r}_F = \chi \mathbf{R} = \frac{\mathbf{R}}{1 + \sqrt{(Z_P/Z_B)}}$$

A esta posición le corresponde una velocidad  $\mathbf{v}_F = \chi \mathbf{v}$ , intermedia entre la del blanco  $\mathbf{v}_B = \mathbf{0}$  y la del proyectil  $\mathbf{v}_P = \mathbf{v}$ :

$$\mathbf{v}_F = \chi \mathbf{v} = \frac{\mathbf{v}}{1 + \sqrt{(Z_P/Z_B)}} \quad (2.4.59)$$

donde  $Z_B$  y  $Z_P$  son las cargas nucleares del blanco y proyectil respectivamente,  $\mathbf{R}$  es el vector internuclear y  $\mathbf{v}$  la velocidad del proyectil.

En la figura (2.2) a modo ilustrativo están representadas algunas líneas de fuerza (tangentes al vector  $\mathbf{F}$ ) para el sistema  $\text{He}^{2+} + \text{H}$  para un vector internuclear  $\mathbf{R} = (2, 0, 5)$ , es decir, con parámetro de impacto  $b = 2u.a.$  y para una posición de proyectil  $Z = vt = 5u.a.$ . Además de indicar las posiciones de los núcleos, hemos indicado la del centro de fuerzas, dada por la ecuación (2.4.59). Dicho centro es un punto de silla de la función potencial  $V$ , que presenta un máximo en la dirección de  $\mathbf{R}$  para  $\mathbf{r} = \chi \mathbf{R}$  y un mínimo en la dirección perpendicular. Es un punto de equilibrio inestable del electrón, que según Olson, al quedar éste rezagado respecto a los núcleos, se ioniza paulatinamente a medida que éstos se separan ( $\mathbf{R} \rightarrow \infty$ ).

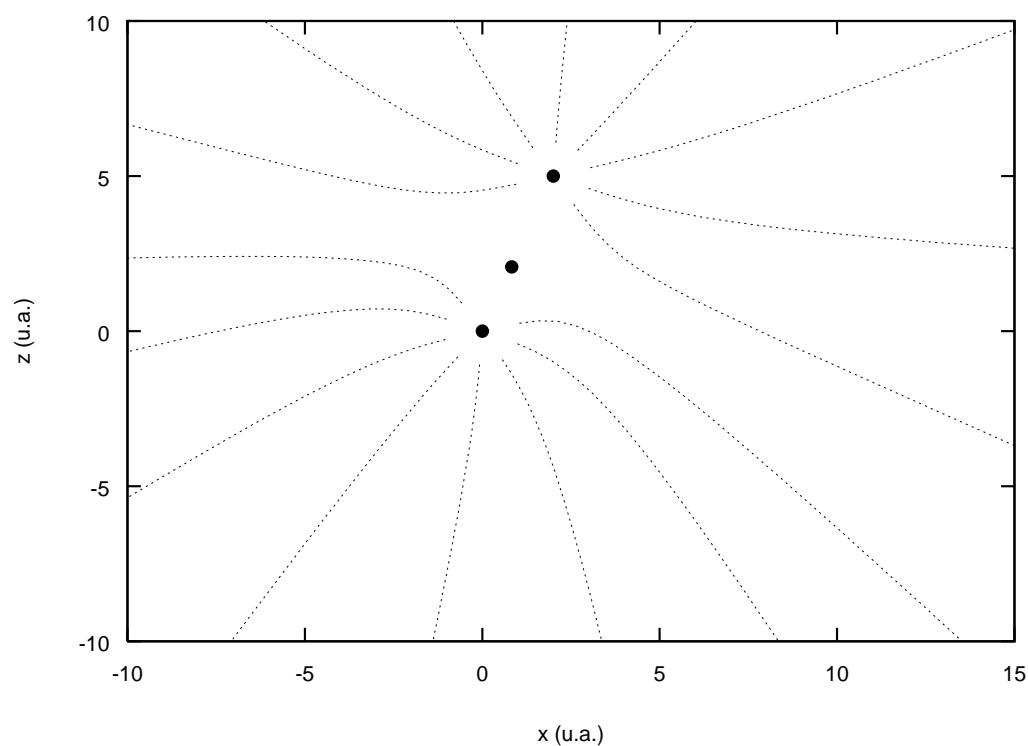


Figura 2.2: Líneas de fuerza para la colisión  $\text{He}^{2+} + \text{H}$ ,  $Z_P = 2$ ,  $Z_B = 1$ . Los dos núcleos y el centro de fuerzas están indicados ( $\bullet$ ). El vector internuclear viene dado por  $\mathbf{R} = (2, 0, 5)$  respecto al blanco.

## Capítulo 3

# Estudio de los mecanismos de ionización en colisiones ión átomo

### 3.1 Colisión $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$

El sistema para el que se ha analizado el mecanismo de ionización,  $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$ , representa la colisión heteronuclear más sencilla, y ha sido ampliamente estudiado tanto teórica como experimentalmente; por ello, es ideal para comprobar la exactitud del método utilizado en este trabajo. El rango de energías considerado en dicho análisis es el de *intermedias-altas*,  $7-2500\text{keV}/amu$ , es decir, velocidades de colisión en torno a  $0.5 \leq v \leq 10u.a.$ , que comprende el máximo de las secciones eficaces de ionización y captura.

Como en todas las colisiones estudiadas en esta tesis, se ha considerado una estadística de 20000 trayectorias para  $v \geq 1u.a.$  y 30000 para  $0.5 \leq v < 1u.a.$ . Hemos integrado hasta  $t_{max} = 500v^{-1}u.a.$ , salvo para algunas trayectorias ‘especiales’ que han sido investigadas separadamente e integradas hasta  $t_{max} = 10000v^{-1}u.a.$ . De los valores asintóticos de las distribuciones obtenidas hemos calculado la sección eficaz de ionización  $\sigma_i$  a partir de la relación (2.4.49), que se ilustra en la figura (5.2) del capítulo 5. Como se observa, presenta un buen acuerdo con el experimento y con resultados de otras teorías. En el umbral tenemos un comportamiento algo deficiente si utilizamos la función de distribución inicial microcanónica ec. (2.2.27) mientras que la distribución hidrogenoide (2.2.31) ofrece una mejora sustancial. A alta energía, ambas dan una  $\sigma_i$  análoga.

### 3.2 Carácter molecular de la ionización

Como se mencionó en la Introducción, uno de los objetivos de este trabajo es determinar qué parte de la nube electrónica de ionización,  $\rho^i$ , puede ser en principio reproducida a partir de densidades de estados ligados del sistema molecular  $\text{HeH}^{2+}$ . Es decir, utilizando la analogía entre las descripciones estadísticas cuántica y clásica, qué parte de la función de onda puede ser descrita en términos de estados moleculares ligados y qué otra parte necesita ser representada mediante *pseudoestados* (no ligados) en el método molecular. Para obtener estas partes diferenciadas, y siguiendo la idea de Bandarage y Parson [16], para cada conjunto de valores  $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{R}, v\}$  hemos definido una magnitud: la energía molecular electrónica  $E_m$ , que correspondería a una situación en la que el movimiento nuclear estuviera artificialmente suprimido. Se trata pues de analizar los resultados colisionales referidos a un sistema de referencia artificial fijo a la ‘molécula’ ( $\text{He}^{2+}\text{H}^+$ ), en el cual, para cada instante de tiempo  $t$ , los núcleos son supuestos en reposo; esta imagen es llamada *sistema molecular cuasiestático*.

En la práctica, definir este sistema de referencia ‘molecular’ y pasar del sistema de referencia laboratorio a éste no parece inmediato. Afortunadamente, dicho paso aparece habitualmente (aunque al revés) en los cálculos semiclásicos: cuando se emplean bases de estados moleculares, se multiplican las funciones moleculares usuales por un *factor de traslación electrónico*  $e^{iU}$ , con  $U = f \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2} f^2 v^2 t$  [5].  $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  es una función de interpolación o ‘switching’, introducida originariamente por [63] y que representa una estimación de la velocidad de arrastre del electrón por los núcleos:  $\mathbf{v}_{arr} = f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathbf{v}$ , donde  $0 \leq f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \leq 1$ , de modo que  $\mathbf{v}_{arr}$  varía entre 0 (velocidad del blanco) y  $\mathbf{v}$  (velocidad del proyectil) cuando el electrón está cerca de uno u otro núcleo, respectivamente. Por tanto, esta función nos va a determinar el grado de apego del electrón a uno u otro núcleo. Para nuestro análisis, hemos tomado la expresión introducida por Harel y Jouin [64]:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \alpha^{\alpha/2} \frac{\eta}{(\alpha - 1 + \eta^2)^{\alpha/2}} \right] \quad (3.2.1)$$

con

$$\eta = \frac{r - |\mathbf{r} - \mathbf{R}|}{R} \quad (3.2.2)$$



y  $\alpha = 1.25$  que es el valor óptimo para la colisión  $\text{H}2^{2+} + \text{H}$  según [8]. Calculada la velocidad de arrastre  $f\mathbf{v}$ , la sustraemos del momento clásico del electrón  $\mathbf{p}$ . La energía molecular se obtiene sustrayendo a la energía electrónica la energía cinética de arrastre del electrón por los núcleos:

$$E_m(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t) = T_m + V_B + V_P = \frac{1}{2} [\mathbf{p} - f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathbf{v}]^2 - \frac{1}{r} - \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (3.2.3)$$

Como los estados moleculares ligados tienen  $E_m < 0$ , el signo de  $E_m$  nos va servir para diferenciar las parte ‘molecular’ y ‘no molecular’ de las distribuciones electrónicas y así completar la imagen del proceso de ionización.

Nótese que  $E_m$  es el análogo clásico a la energía electrónica de Born-Oppenheimer, también obtenida para núcleos fijos. Por esta razón, vamos a suponer que la parte de la nube ionizante con energía molecular negativa  $E_m < 0$  puede, en principio, ser descrita por una superposición de funciones de onda moleculares ligadas, mientras que la parte con  $E_m > 0$  requerirá la introducción de *pseudoestados* con energía molecular positiva. Para encontrar estas partes, a lo largo de cada trayectoria ionizante y para cada tiempo  $t$ , hemos distinguido entre aquellos electrones con  $E_m < 0$  y  $E_m > 0$ , y formarán parte de lo que llamaremos: distribución ionizante molecular  $\rho_-^i(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t)$ , y distribución ionizante no molecular  $\rho_+^i(\mathbf{r}, \mathbf{p}; v, b, t)$ , respectivamente. Destacamos, que para cualquier tiempo, la función de distribución de ionización  $\rho^i = \rho_-^i + \rho_+^i$  viene dada por la suma de ambas contribuciones, molecular y no molecular.

Para mostrar los mecanismos de ionización nos basaremos principalmente en los diagramas de flechas  $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$  (apartado 3.3) complementándolos con las distribuciones de momentos  $\rho(p_z, v, b, t)$  (subapartado 3.2.2). Como se ha expuesto, los diagramas muestran simultáneamente posiciones y momentos de algunos electrones localizados cerca del plano de colisión. Concretamente, para una posición determinada del proyectil  $\mathcal{Z} = \mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{v}} = vt$  a lo largo de una trayectoria nuclear, cada diagrama consistirá en un conjunto de flechas cada una de las cuales representará a un electrón de coordenadas  $(x, z)$  que se mueve hacia  $(x + \ell p_x, z + \ell p_z)$ , donde  $x, z, p_x$  y  $p_z$  son las coordenadas electrónicas referidas al blanco, que está en reposo. Como no es posible representar todos los electrones ionizados, tomamos una lámina delgada de espesor  $-\varepsilon < y < \varepsilon$  contenida en el plano de colisión OXZ, con  $\varepsilon$  variable según los instantes de tiempo considerados  $t = \mathcal{Z}/v$ , de forma que siempre representemos un

número aproximadamente constante de electrones.

Para ilustrar el mecanismo de ionización presentamos diagramas para unas trayectorias con parámetro de impacto  $b = 2u.a.$  y velocidades de colisión  $v = 0.7, 1.4142$  y  $5u.a.$ . Empleamos primero una función de distribución inicial microcanónica ec. (2.2.27), en las figuras (3.1,2), (3.3,4) y (3.5,6). Hemos elegido estas velocidades de colisión para ilustrar todo el dominio energético en el que el proceso de ionización es importante, y el parámetro de impacto  $b = 2u.a.$  porque nos da aproximadamente el máximo de la función de opacidad  $bP(b)$  que aparece en la expresión (2.4.49) para esas velocidades. Se han separado los diagramas en función de las dos distribuciones ionizantes: no molecular  $\rho_+^i$  (1: izquierda) y molecular  $\rho_-^i$  (2: derecha), definidas anteriormente. Además, para mostrar la conexión entre el mecanismo de ionización molecular y la forma de la superficie del potencial electrón núcleo:  $V(\mathbf{r}) = -1/r - 2/|\mathbf{r} - \mathbf{R}|$ , hemos superpuesto algunas líneas de fuerza en los diagramas de  $\rho_-^i$  para los dos últimos tiempos analizados. La composición vertical muestra la evolución temporal de las distribuciones ionizantes; hemos seleccionado distancias internucleares  $Z = vt = -3u.a.$  (a),  $0u.a.$  (b),  $5u.a.$  (c) y  $500u.a.$  (d), a lo largo de la trayectoria nuclear.

**Tabla 2.** Parámetros  $\varepsilon$  y  $\ell$  utilizados en los diagramas de flechas de las figuras (3.1-10)

		Fig. 3.1,2		Fig. 3.3,4		Fig. 3.5,6		Fig. 3.7,8		Fig. 3.9,10	
		$v = 0.7a.u.$		$v = 1.4142a.u.$		$v = 5a.u.$		$v = 0.7a.u.$		$v = 1.4142a.u.$	
	$Z$	$\varepsilon$	$\ell$	$\varepsilon$	$\ell$	$\varepsilon$	$\ell$	$\varepsilon$	$\ell$	$\varepsilon$	$\ell$
a	-3	0.4	0.3	0.02	0.3	0.03	0.1	0.16	0.3	0.02	0.3
b	0	0.6	0.4	0.025	0.35	0.025	0.1	0.2	0.4	0.03	0.35
c	5	1.5	1.5	0.1	0.6	0.045	0.3	1	1.5	0.08	0.6
d	500	35	100	4	40	2.5	30	22	100	3.5	40

En la tabla 2 se exponen los valores de  $\varepsilon$  empleados en cada figura, así como los factores de escala  $\ell$  para las flechas. Para una comparación adecuada, se han tomado los mismos valores de  $\ell$  para tiempos iguales empleando distribuciones microcanónica e hidrogenoide, aunque han sido necesarios distintos valores de  $\varepsilon$  para una buena visualización de las figuras. Es importante remarcar que no todos los electrones

que aparecen en los diagramas a distintos tiempos son los mismos, ya que a medida que  $\mathcal{Z} = vt$  aumenta, algunas partículas con valores de  $p_y$  considerables salen de la lámina, mientras que al aumentar el valor de  $\varepsilon$  puede que otras queden incluidas.

De forma global, el mecanismo clásico de ionización, que puede extraerse de los diagramas es el siguiente:

- Comencemos por los resultados obtenidos al utilizar una función de distribución *microcanónica*, y en el orden de velocidades presentadas:

Para el primer tiempo representado  $\mathcal{Z} = -3u.a.$ , figuras 3.1(a2), 3.3(a2) y 3.5(a2), encontramos un desplazamiento de la nube electrónica hacia el proyectil [88] debido a la atracción culombiana. Como era de esperar, la estructura de la nube aún tiene carácter atómico, siendo los electrones también ‘moleculares’ pues la mayoría de estas partículas arrastradas tienen una energía molecular negativa,  $E_m < 0$ ; consecuentemente, se tiene  $\rho^i \simeq \rho_-^i$ . Para los siguientes tiempos  $\mathcal{Z} > -3u.a.$ , encontramos que el mecanismo de ionización depende fuertemente de la velocidad de colisión.

Para velocidades de proyectil bajas  $v < 1u.a.$ , el proceso de arrastre produce principalmente captura del electrón por el proyectil. Sin embargo, de las figuras 3.1(b1) y 3.1(b2) (para  $v = 0.7u.a.$ ) se encuentra que unos cuantos electrones polarizados rotan muy deprisa, dejando de estar capturados por el proyectil y en su lugar quedan atrapados por el campo eléctrico que forma los núcleos en un tiempo posterior a  $\mathcal{Z} = 5u.a.$ , en la fig. 3.2(c2).

Vemos en la figura 3.2 que la mayoría de la densidad molecular  $\rho_-^i$  permanece sobre la región del punto de silla creada por el potencial (ver figuras 3.2(c2) y 3.2(d2)), y a medida que los núcleos se separan la distribución se adapta a la forma de la superficie de potencial. Este mecanismo tipo ‘surfing’ [89] puede calificarse como mecanismo de ionización tipo punto de silla (SPI).

A medida que evoluciona la colisión (de  $\mathcal{Z} = 5$  a  $\mathcal{Z} = 500$ ), encontramos una lenta transición de  $\rho_-^i \longrightarrow \rho_+^i$ , de modo que a grandes distancias  $\mathbf{R} \approx 500u.a.$  tenemos para  $v = 0.7u.a.$  y  $b = 2u.a.$  que la distribución no molecular  $\rho_+^i$  solo representa un 25% del total de electrones ionizados. Además, mientras  $\rho_-^i$  está concentrada en la dirección OY, alrededor del plano de colisión OXZ, la densidad no molecular  $\rho_+^i$  se extiende sobre un dominio mayor en OY; como consecuencia y junto con la

diferencia de valores de  $\varepsilon = 1.3$  y 35 empleados para  $\mathcal{Z} = 5$  y 500 respectivamente, aparecen algunos electrones no moleculares en la fig. 3.2(d1) que están ausentes en la 3.2(c1).

Esta ilustración del carácter de *punto de silla* de los electrones de ionización tipo molecular a  $v = 0.7u.a.$  se complementa con la figura 3.11. En primer lugar, para  $\mathcal{Z} = 0$ , y debido a la interacción del electrón con un proyectil lento, el arrastre de la nube origina una densidad de momentos difusa, con un máximo centrado en torno a  $p_z = v$ . En segundo lugar, a  $\mathcal{Z} = 5u.a.$  se tiene una cantidad considerable de electrones atrapados en la zona del punto de silla del potencial, trasladándose cuasiparalelamente hacia las líneas de fuerza y cuasiperpendicularmente a  $v$  (ver fig. 3.2(c2)), coincidiendo con esto, aparece un pico de  $\rho(p_z)$  en  $v = 0$ . En tercer lugar, para valores grandes de  $\mathcal{Z}$ , y debido a la interacción post-colisional con el campo creado por ambos núcleos,  $\rho(p_z)$  se estabiliza en un máximo sobre el valor de  $p_z$  correspondiente al centro de fuerzas  $p_z = [1 + \sqrt{2}]^{-1} v \approx 0.3u.a.$ . Queda por tanto, demostrada la existencia de *ionización punto de silla* (SPI) como mecanismo característico (aunque no único) de ionización a bajas  $v$ , y a partir de métodos clásicos.

El estudio de la ionización a velocidades próximas al máximo de la sección eficaz es también interesante, porque es donde tienen lugar las interacciones más fuertes y porque nos permite entender la evolución de bajas a altas energías. Estudiemos separadamente las evoluciones temporales de  $\rho_-^i$  y  $\rho_+^i$  para  $v = 1.4142u.a.$ : Si comenzamos observando  $\rho_-^i$ , comprobamos que su variación temporal en las figs. 3.3-4 es intermedia entre la de las dos velocidades extremas consideradas figuras 3.1-2 y 3.5-6. Además, de la fig. 3.11 para  $v = 1.4142u.a.$  y para  $\mathcal{Z} = 5$  se tiene que las densidades  $\rho(p_z)$  presentan un máximo aproximadamente para el valor del centro de fuerzas. Esto nos muestra de nuevo la relación tan cercana que existe entre la estructura de  $\rho_-^i$  en la fig. 3.4(c2) y la forma de la región del punto de silla del potencial. Este pico desaparece a distancias internucleares grandes, como queda ilustrado en los diagramas, y es debido al hecho de que la mayoría de los electrones que componen  $\rho_-^i$  a  $\mathcal{Z} = 5u.a.$  (fig. 3.4(c2)) son debilmente atrapados por la región de silla del potencial nuclear, transformándose en no moleculares a  $\mathcal{Z} = 500u.a.$  [ver fig. 3.4(d1)]: para esta distancia,  $\rho_-^i$  solo representa el 10% de la ionización.

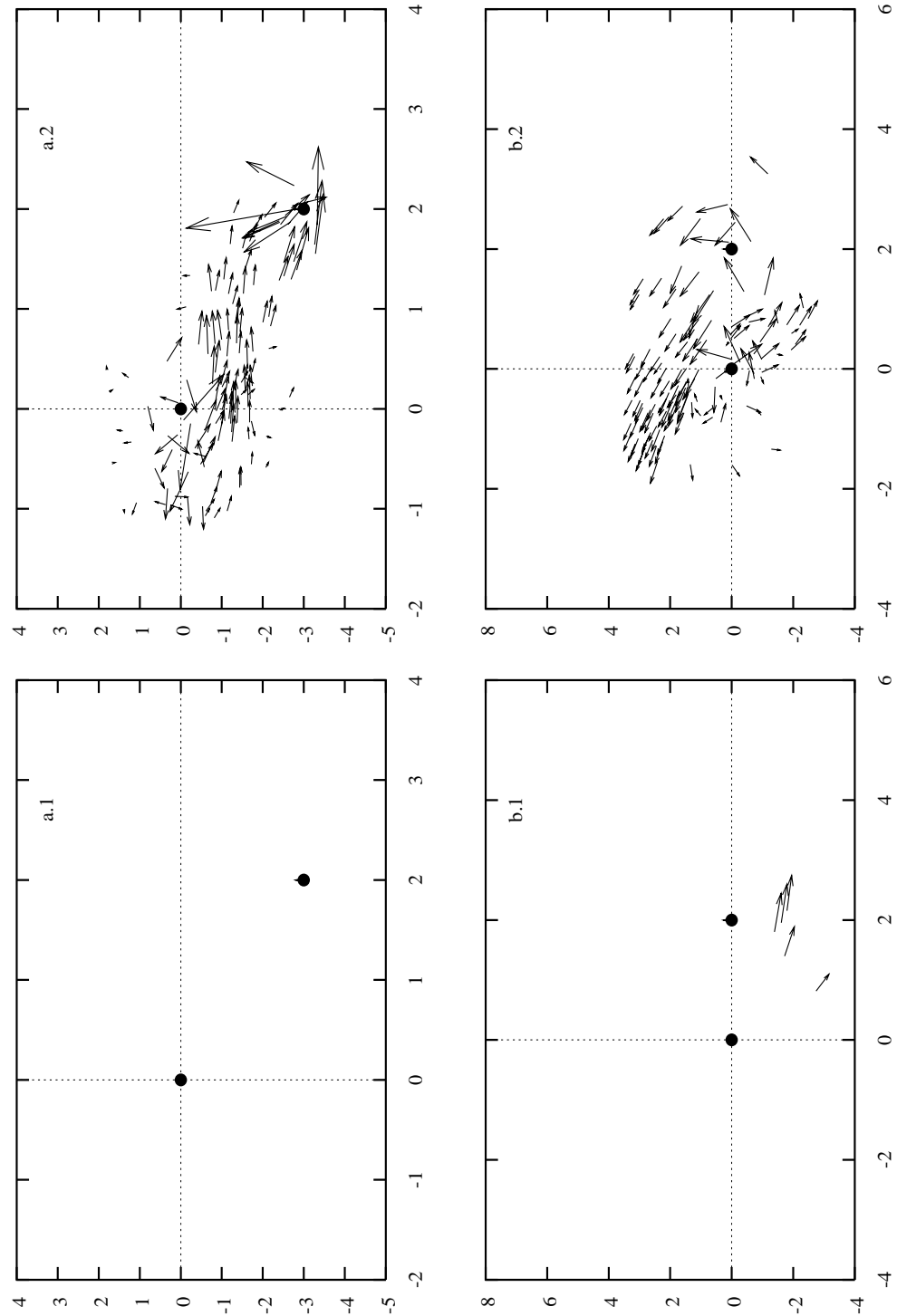


Figura 3.1: Diagrama de flechas empleando una distribución *microcanónica* para  $v = 0.7u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Las posiciones de los núcleos están indicadas ( $\bullet$ ), y también  $\mathbf{v}$ , vector velocidad del proyectil. Las distancias internucleares representadas:  $Z = -3$  (a) y  $0u.a.$  (b). En abscisas: OX, en ordenadas: OZ

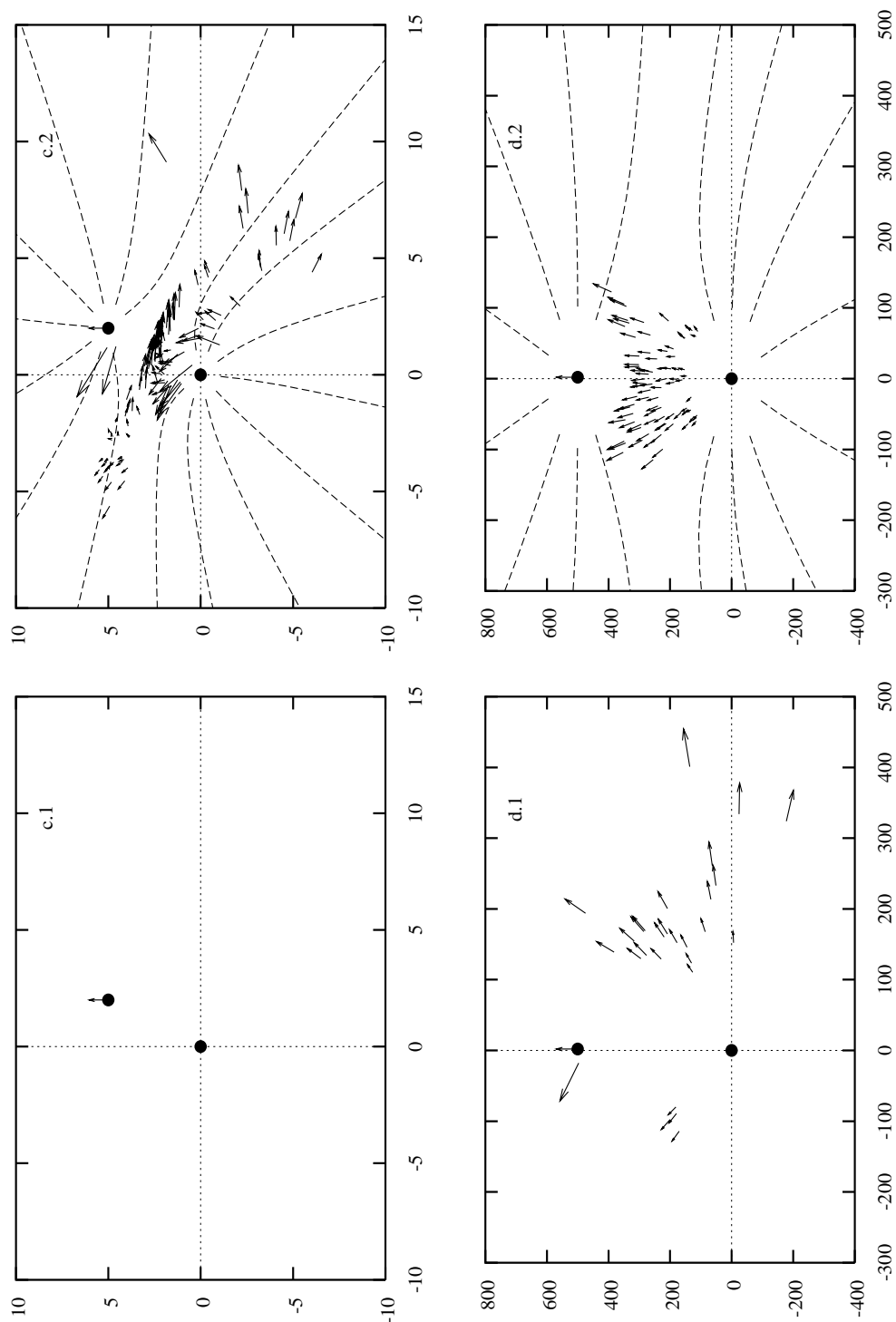


Figura 3.2: Continuación de la fig. (3.1),  $Z = 5$  (c) y  $500 \text{ u.a.}$  (d). Para las distribuciones moleculares  $\rho_-^i$  se muestran algunas líneas de fuerza.

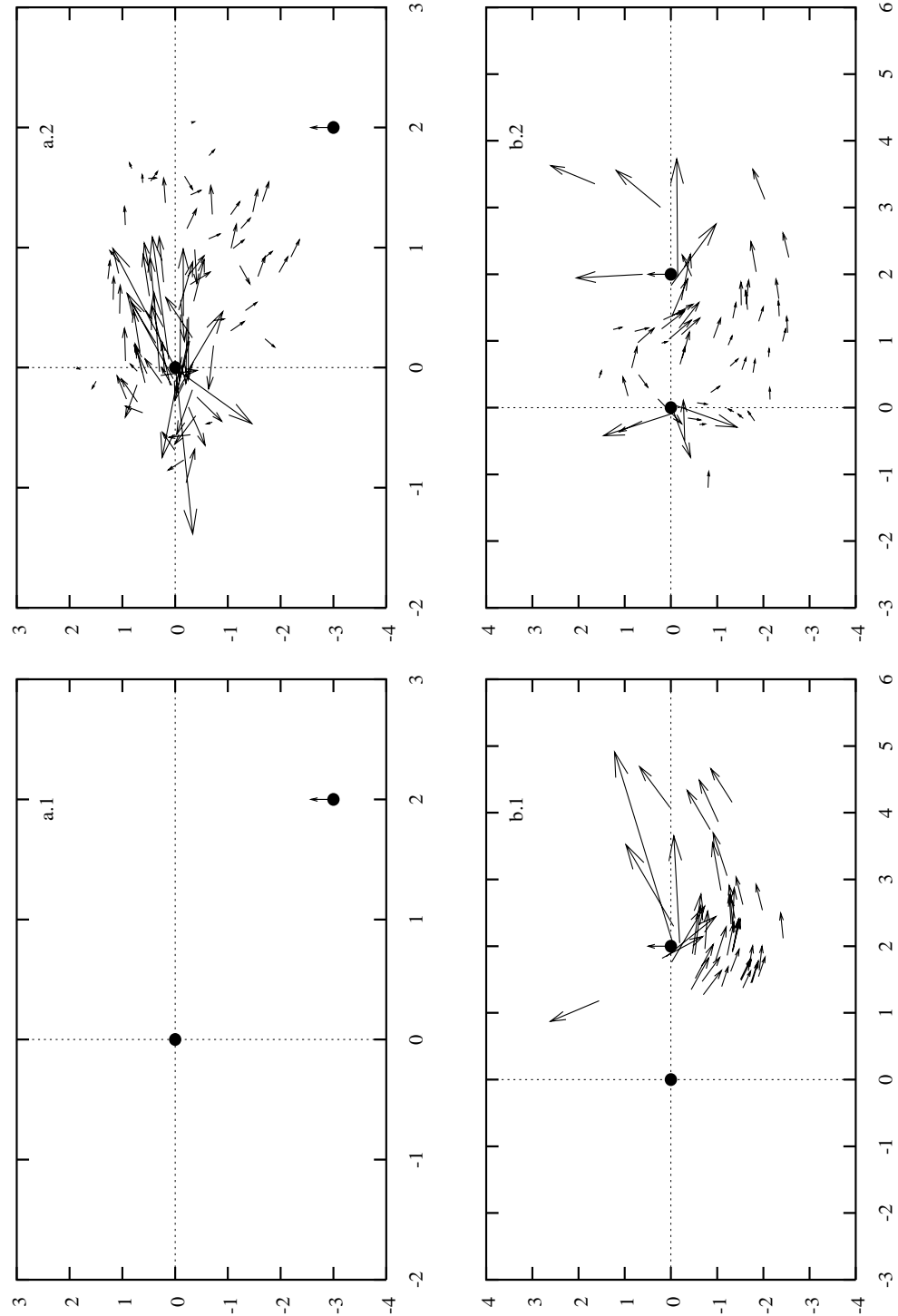


Figura 3.3: Diagrama de flechas empleando una distribución *microcanónica* para  $v = 1.4142u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Las posiciones de los núcleos están indicadas ( $\bullet$ ), y también  $\mathbf{v}$ , vector velocidad del proyectil. Las distancias internucleares representadas:  $Z = -3$  (a) y  $0u.a.$  (b).

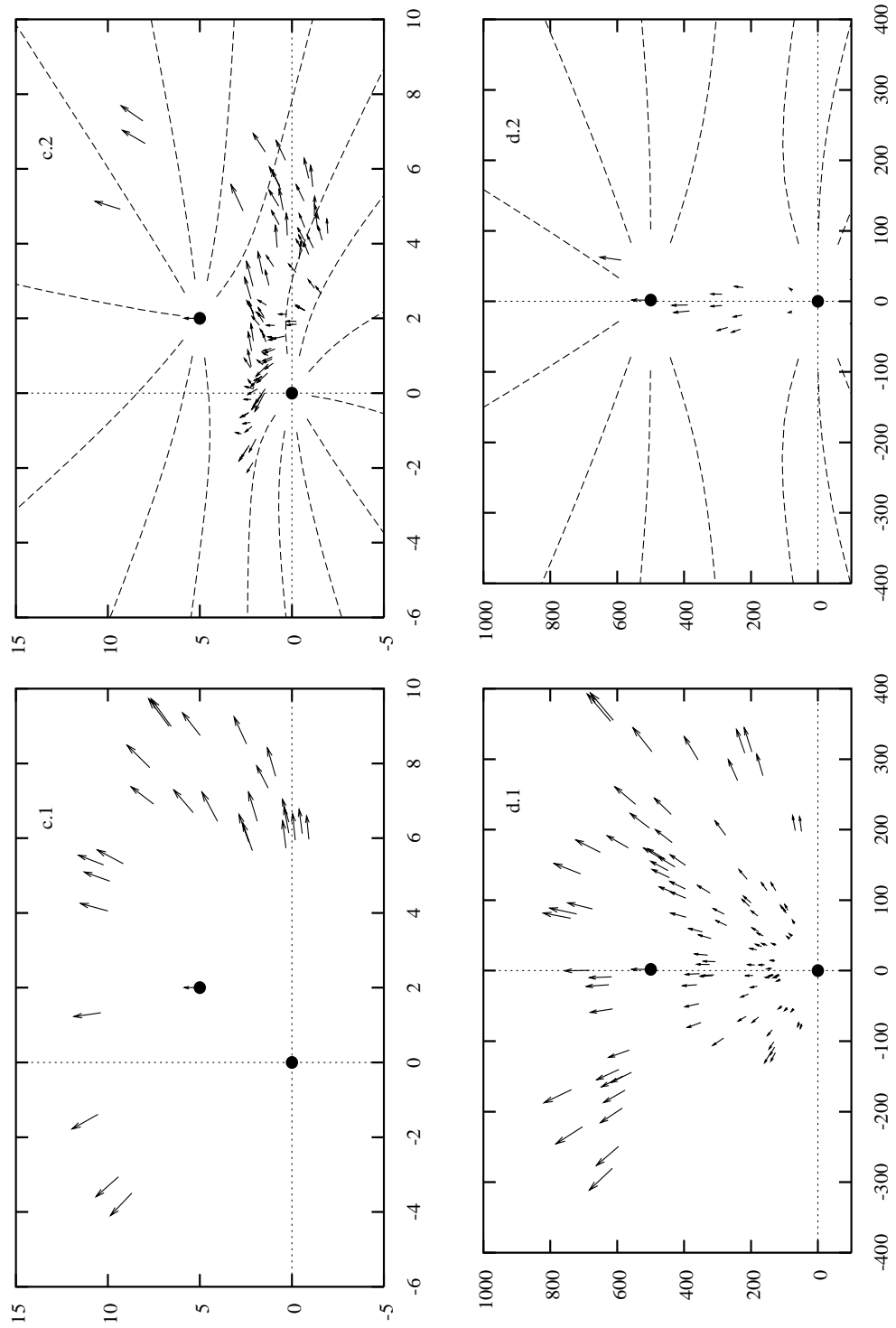


Figura 3.4: Continuación de la fig. (3.3),  $Z = 5$  (c) y  $500u.a.$  (d). Se indican las líneas de fuerza para los diagramas  $\rho_-^i$ .



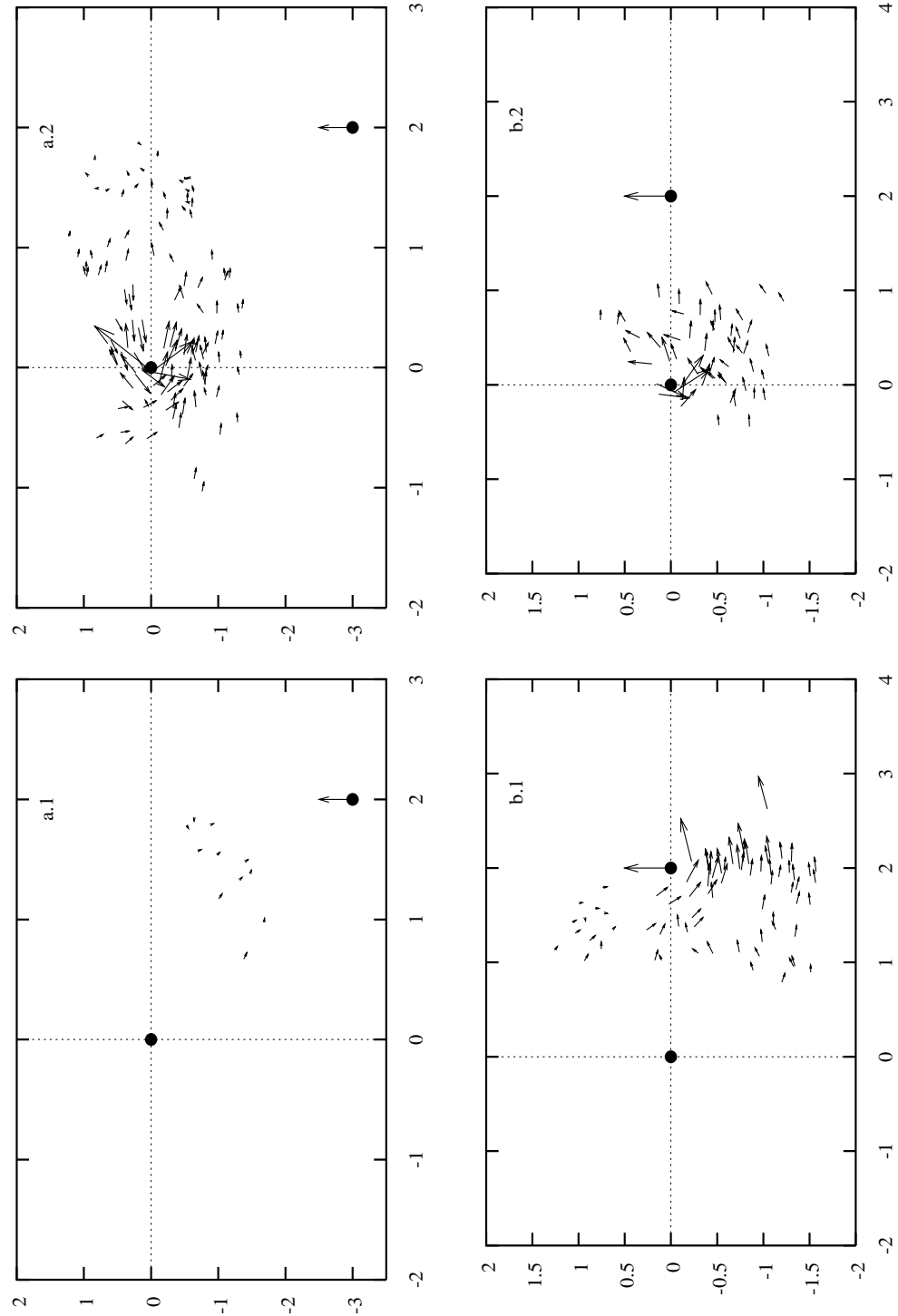


Figura 3.5: Diagrama de flechas empleando una distribución *microcanónica* para  $v = 5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Las posiciones de los núcleos están indicadas ( $\bullet$ ), y también  $\mathbf{v}$ , vector velocidad del proyectil. Las distancias internucleares representadas:  $Z = -3$  (a) y  $0u.a.$  (b).

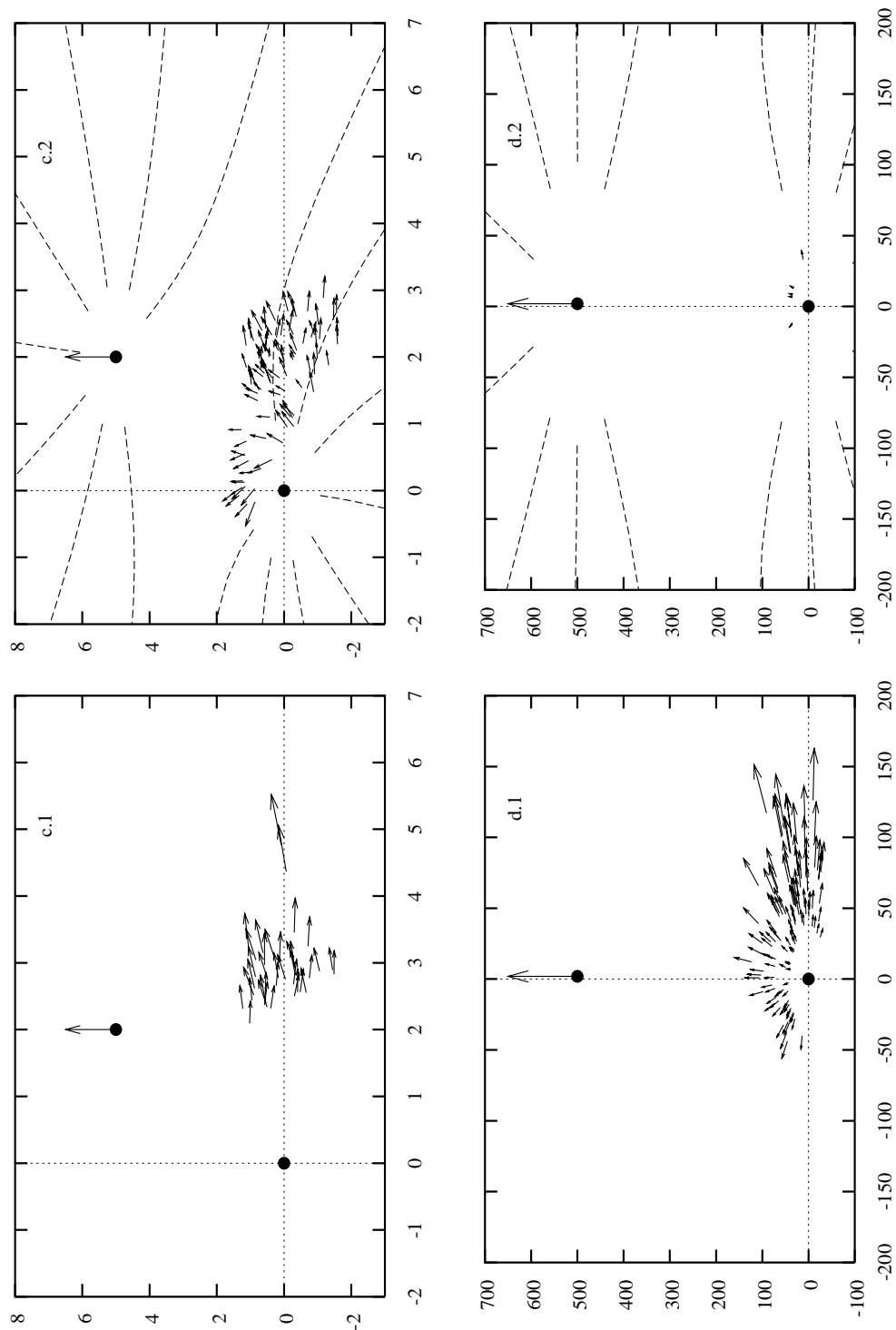


Figura 3.6: Continuación de la fig. (3.5),  $Z = 5$  (c) y  $500u.a.$  (d). Se indican las líneas de fuerza para los diagramas  $\rho_-^i$ .

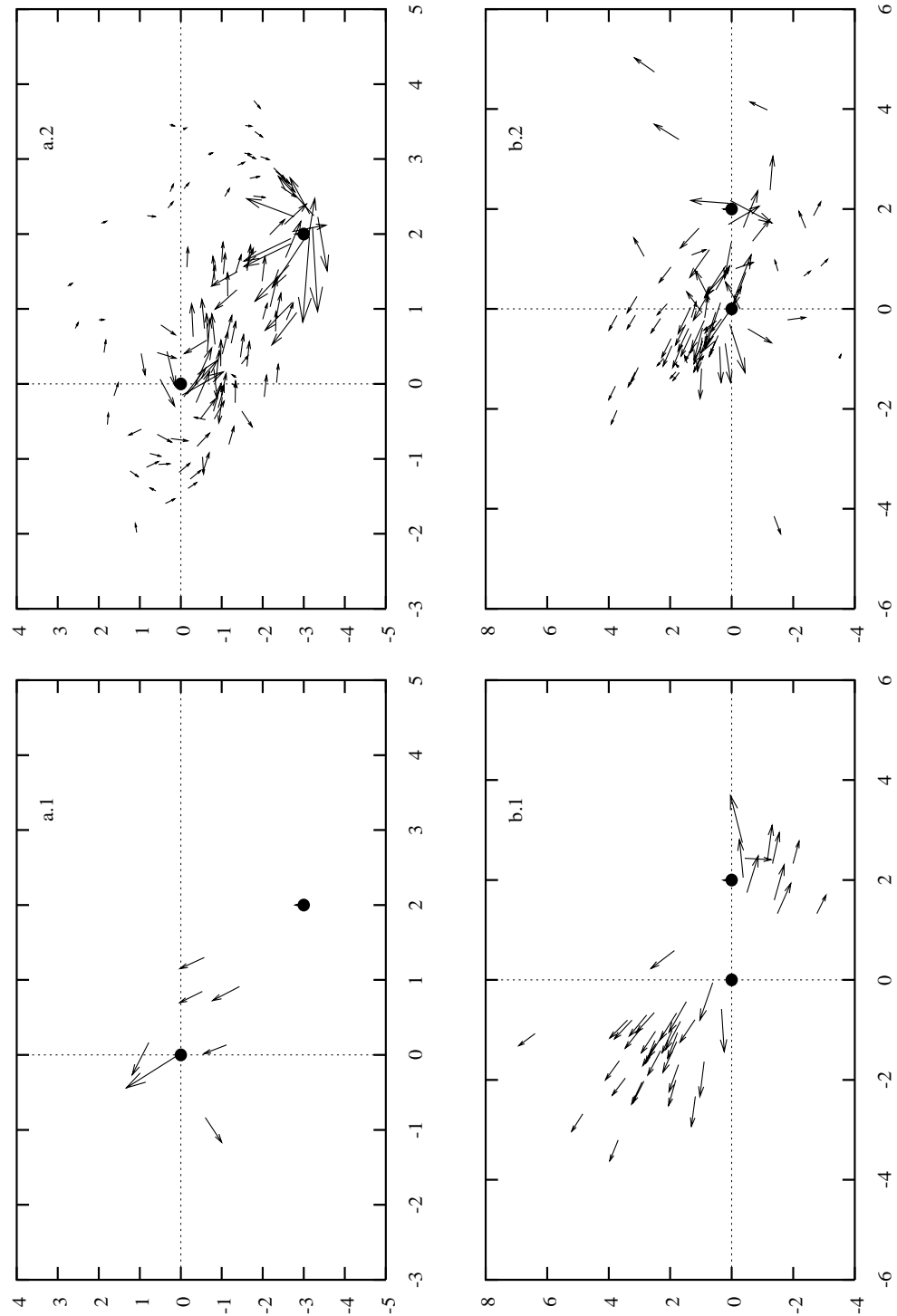


Figura 3.7: Diagrama de flechas empleando una distribución *hidrogenoide* para  $v = 0.7u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Las posiciones de los núcleos están indicadas ( $\bullet$ ), y también  $\mathbf{v}$ , vector velocidad del proyectil. Las distancias internucleares representadas:  $Z = -3$  (a) y  $0u.a.$  (b).

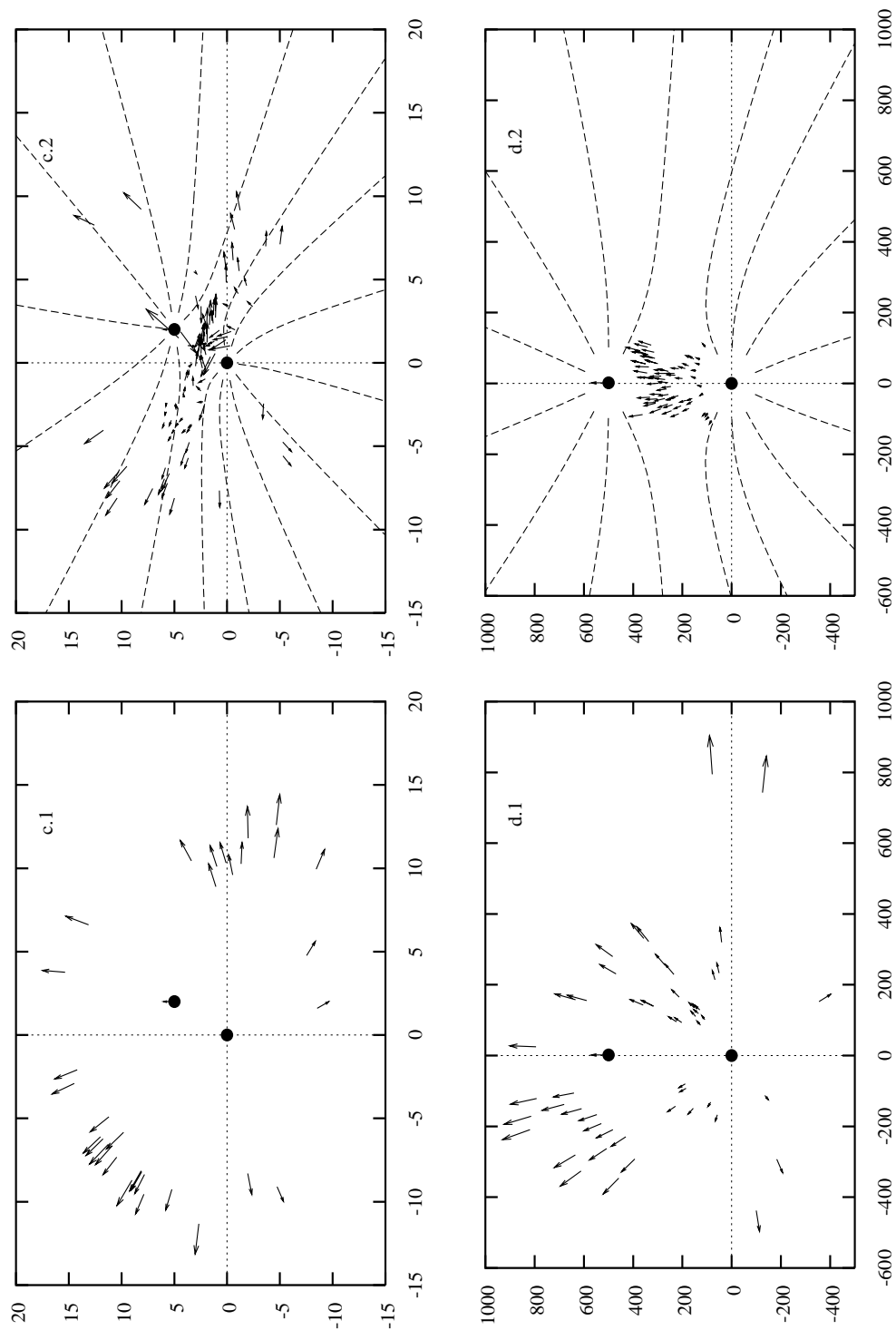


Figura 3.8: Continuación de la fig. (3.7),  $\mathcal{Z} = 5$  (c) y  $500u.a.$  (d). Se indican las líneas de fuerza para los diagramas  $\rho_-^i$ .

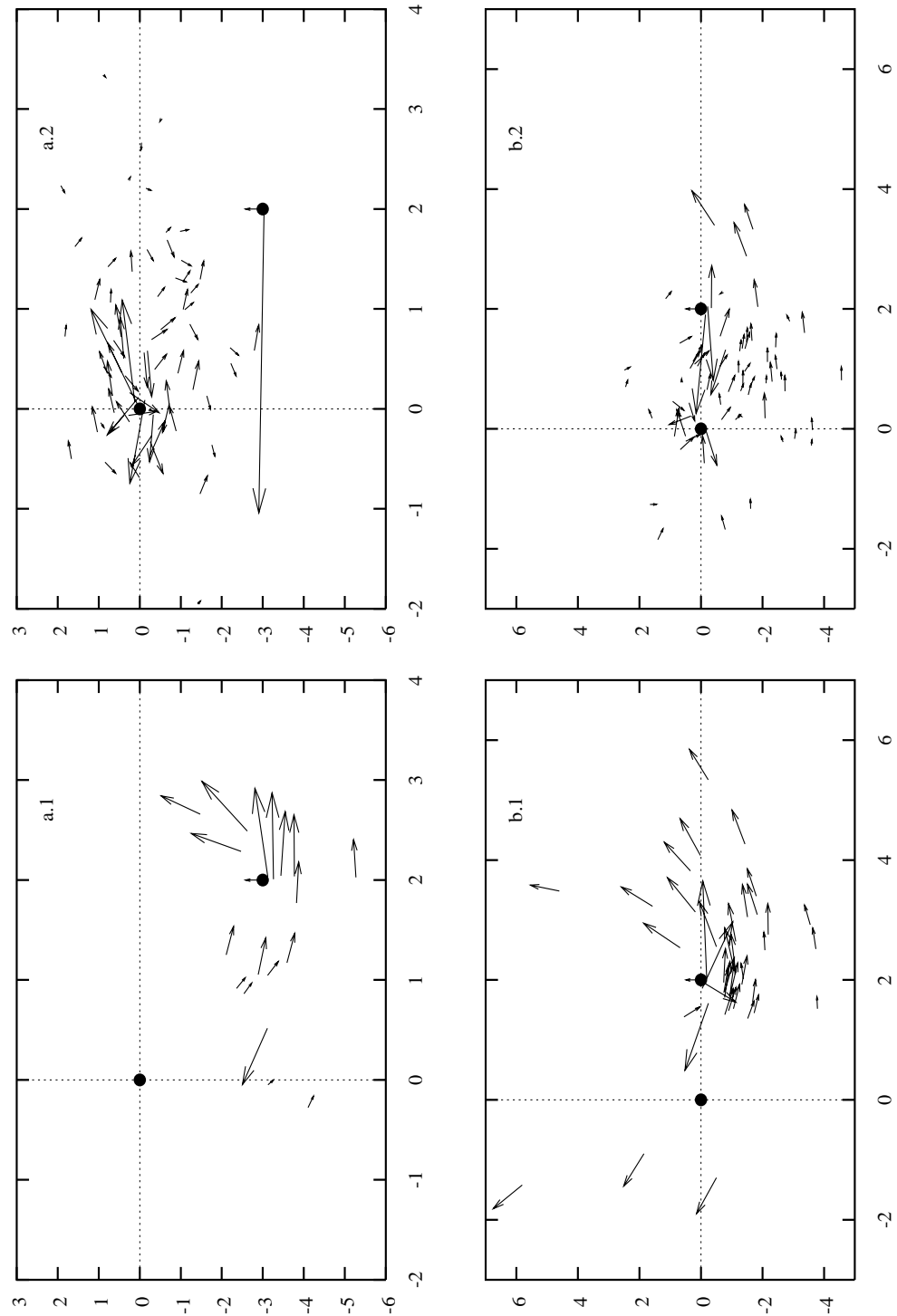


Figura 3.9: Diagrama de flechas empleando una distribución *hidrogenoide* para  $v = 1.4142u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Las posiciones de los núcleos están indicadas ( $\bullet$ ), y también  $\mathbf{v}$ , vector velocidad del proyectil. Las distancias internucleares representadas:  $Z = -3$  (a) y  $0u.a.$  (b).

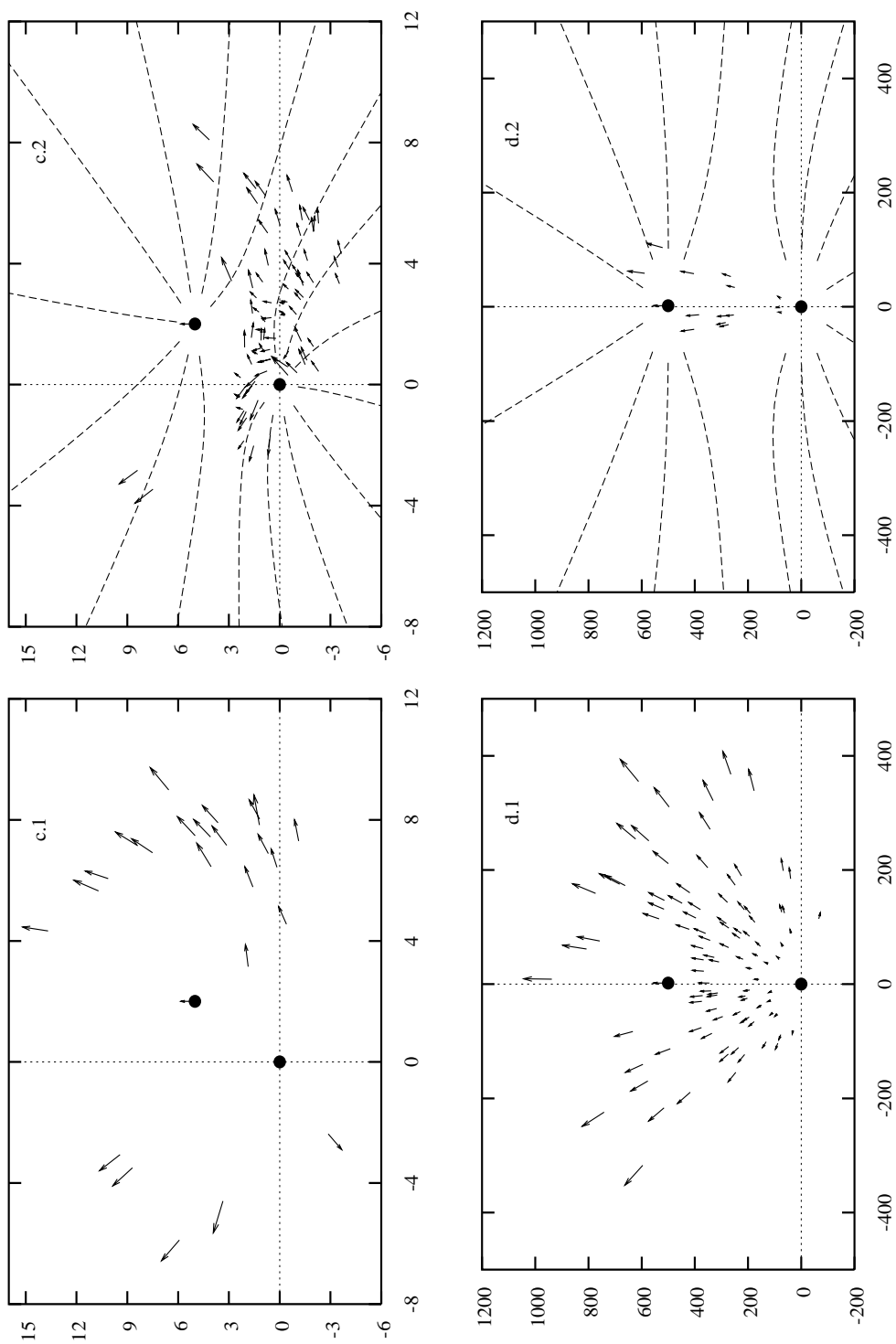


Figura 3.10: Continuación de la fig. (3.3),  $Z = 5$  (c) y  $500u.a.$  (d). Se indican las líneas de fuerza para los diagramas  $\rho_-^i$ .

Si ahora estudiamos la evolución de  $\rho_+^i$ , encontramos una nueva característica para velocidades intermedias: una parte apreciable de la nube ionizante choca violentamente con uno de los núcleos y por ello pasa rápidamente a ser de tipo no molecular. Esto queda ilustrado en las figuras 3.3(b1), 3.3(a2) y 3.3(b2). Solo algunos de estos electrones, que tienen un valor de  $|p_y|$  pequeño, están situados cerca del plano de colisión representado y por tanto, aparecen en los diagramas de las figs. 3.4(c1) y 3.4(d1). En particular, estas figuras muestran que, como resultado de encuentros fuertes con el proyectil, surge una capa asimétrica de electrones ionizados en la dirección de  $\mathbf{v}$ . La intersección de la capa con la lámina  $[-\varepsilon, \varepsilon]$  es una ‘medialuna’, formada por electrones no moleculares con velocidades  $p_z \approx 2v$  para  $Z = 5u.a.$  y  $p_z \approx v$  para  $Z = 500u.a.$  (en la fig. 3.11, asociado al segundo pico en la densidad de momentos). Las colisiones duras con el blanco producen una distribución electrónica más isotrópica.

Por último, para velocidades nucleares  $v$  mayores que las asociadas al máximo de la sección eficaz (como es el caso representado en las figs. 3.5-6, para  $v = 5u.a.$ ), el proyectil va tan deprisa respecto al electrón del blanco que la captura es un proceso secundario, y en las figs. 3.5(a y b) la mayoría de los electrones aparecen polarizados en la dirección del proyectil y retrasados respecto a la posición de éste, dando lugar a estados ligados o excitados del blanco o, estados ionizantes. Concretamente, debido a la atracción del proyectil, una parte de la nube gana suficiente energía, y se ioniza. Se hace notar que una porción de esa nube que está próxima al blanco aún conserva, a distancias internucleares pequeñas, un carácter molecular: por ejemplo, en la fig. 3.5(b2), para  $v = 5u.a.$ , aproximadamente la mitad de los electrones representan  $\rho_-^i$  mientras que el resto de la distribución,  $\rho_+^i$  (fig. 3.5(b1)) se halla próxima al proyectil. A medida que los núcleos se separan, la distribución no molecular aumenta a expensas de la molecular, y a distancias prácticamente asintóticas [ $Z = 500u.a.$ , en las figs. 3.6(d1) y 3.6(d2)] la transición de  $\rho_-^i \longrightarrow \rho_+^i$  es casi completa, de forma que toda la nube es no molecular. En esta región asintótica, la mayoría de los electrones tiene un momento  $|p_z| < v$  que es cercano a la velocidad del blanco (igual a 0 en nuestro sistema de referencia). Este hecho es confirmado en la figura 3.11 para  $v = 5u.a.$ , donde se demuestra que a grandes velocidades de colisión la densidad longitudinal de momentos tiende a un máximo suave asociado

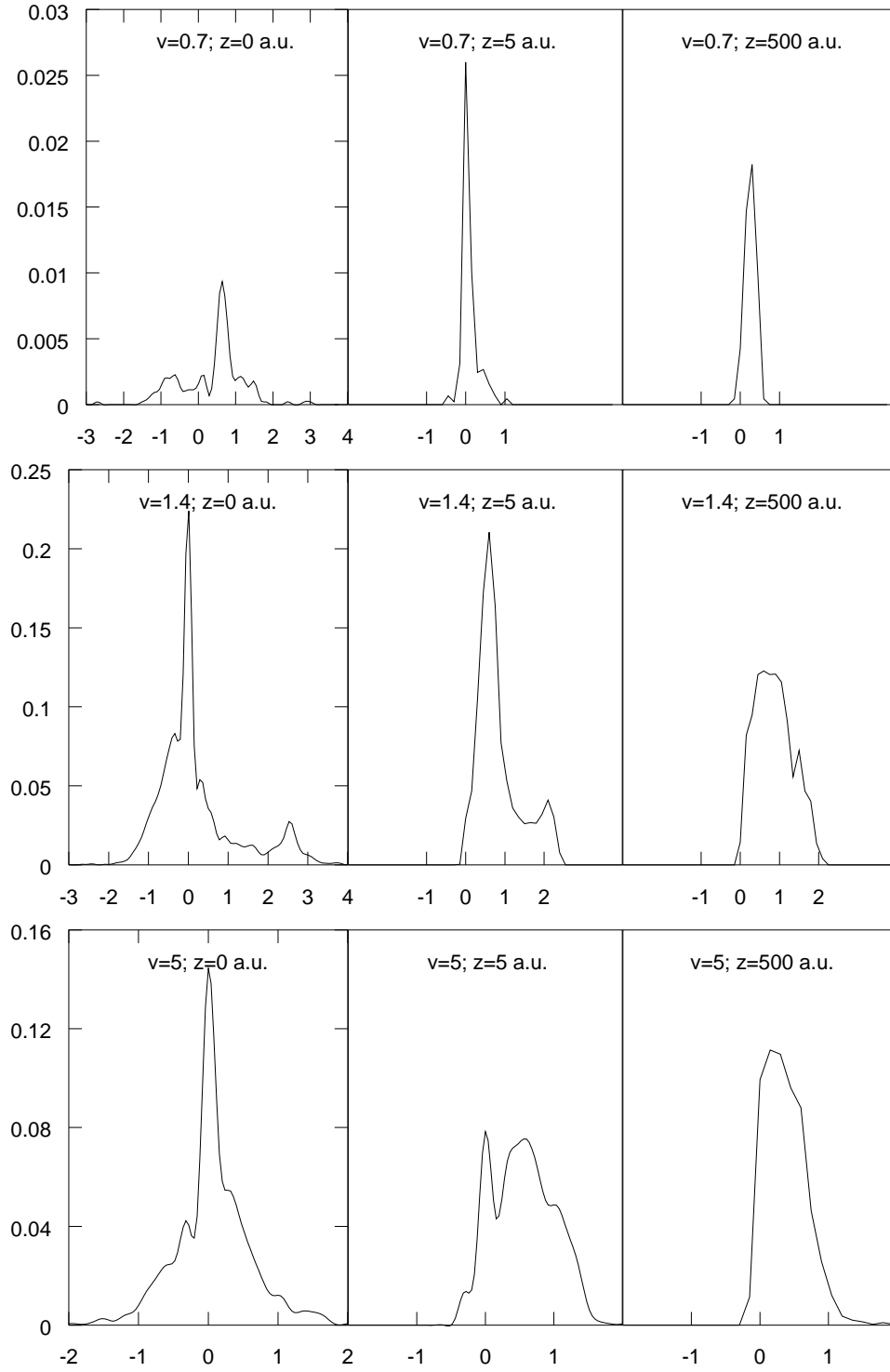


Figura 3.11: Densidad de momentos  $\rho^i(p_z)$  en la dirección de  $\mathbf{v}$  para una distribución *microcanónica* a  $Z = 0, 5$  y  $500 u.a.$ ; y velocidades de colisión  $v = 0.7 u.a.$  (arriba),  $v = 1.4142 u.a.$  (en medio) y  $v = 5 u.a.$  (abajo).



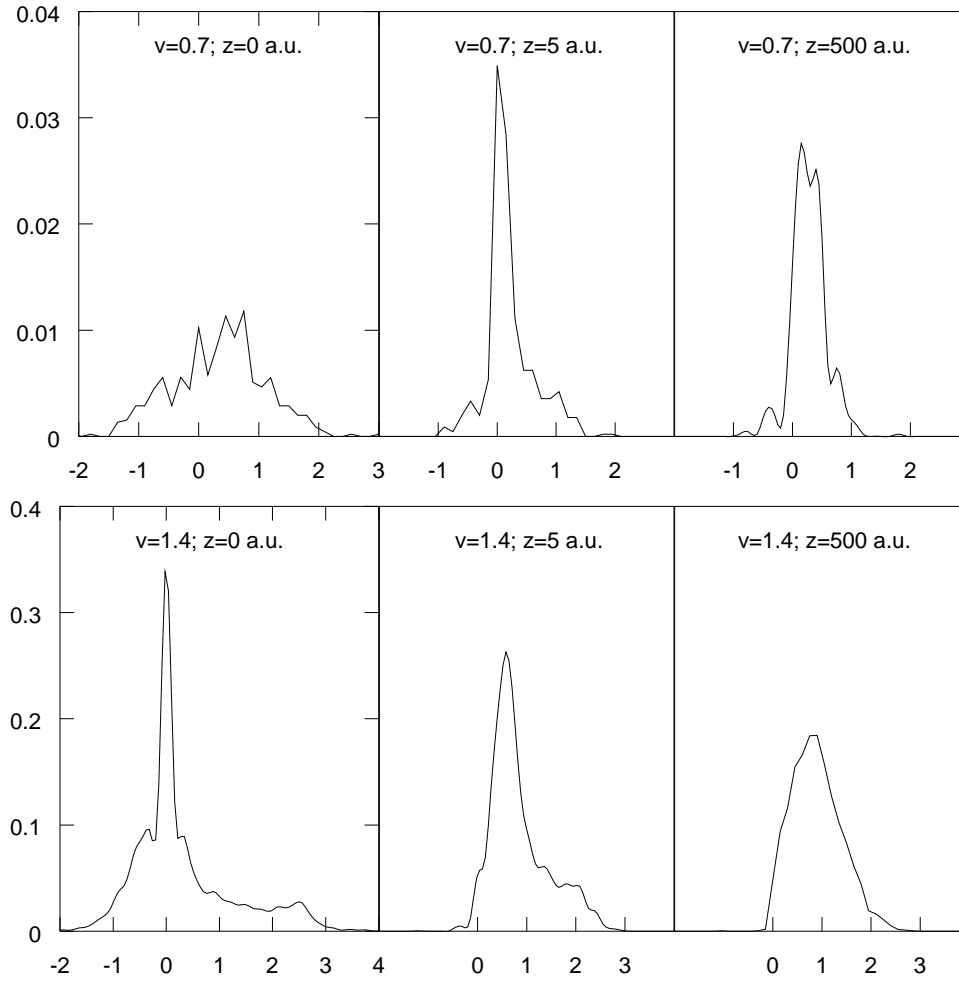


Figura 3.12: Densidad de momentos  $\rho^i(p_z)$  en la direcci3n de  $\mathbf{v}$  para una distribuci3n hidrogenoide a  $Z = 0, 5$  y  $500$  u.a.; y velocidades de colisi3n  $v = 0.7$  u.a. (arriba) y  $v = 1.4142$  u.a. (abajo).

al conocido mecanismo de ionización directa a alta energía, que ha sido descrito exhaustivamente mediante métodos perturbativos [15, 94].

- El análisis precedente representa una mejora sustancial en la descripción de la ionización, utilizando el mismo método que en tratamientos anteriores, es decir, con una distribución inicial microcanónica. Veamos ahora que resulta del uso de la mejor función de distribución inicial *hidrogenoide*: La comparación de las distribuciones muestra que el mecanismo dominante de ionización es cualitativamente el mismo, por lo que nos centraremos en las principales diferencias y a la vez mostraremos las similitudes. Además, como estas diferencias aparecen a baja  $v$ , presentamos sólo diagramas de flechas y distribuciones de momento para  $v = 0.7u.a.$  y  $v = 1.4142u.a.$  y para la misma trayectoria nuclear representativa  $b = 2u.a.$  en las figuras 3.7-8, 3.9-10 y 3.12, respectivamente.

Como era de esperar, las novedades más importantes al emplear una distribución hidrogenoide, ec. (2.2.31), derivan de una densidad espacial inicial más extendida (ver fig. 1.1), originando así una polarización de la nube electrónica más fuerte. Encontramos tres consecuencias importantes: colisiones con parámetros de impacto mayores producen ionización; a baja velocidades, aparece un gran número de choques duros con los núcleos; y las transiciones entre los procesos descritos para distribuciones microcanónicas son ahora más suaves.

Comencemos con  $v = 0.7u.a.$  ya que las diferencias a velocidades bajas son más llamativas. Por ejemplo, para  $Z = 5u.a.$ , los cambios de la fig. 3.8 respecto a la fig. 3.2 son sustanciales; destaquemos que los valores de  $\epsilon$  utilizados en la primera son bastante menores, lo que supone que los electrones ionizados están más próximos al plano de colisión en la dirección OY. En particular, se encuentra un aumento del mecanismo de choques duros tanto con el blanco como con el proyectil. Como consecuencia, la ‘medialuna’ que aparece por las colisiones electrón proyectil es claramente más visible en las figs. 3.8(c1) y (d1) que en 3.2(c1) y (d1), donde está casi ausente. Debido a estos efectos, el mecanismo de ionización que se obtiene a partir de un cálculo hidrogenoide es un poco *menos molecular* que el microcanónico; según esto, para obtener  $\rho^i \approx \rho_-^i$  para  $R$  pequeñas, es necesario tratar velocidades más bajas que en el caso anterior. Se encuentran características análogas relativas al SPI: en la fig. 3.8(c2) los electrones moleculares parecen ser atrapados de una forma defi-

ciente por el potencial de silla, por tanto, tienen una mayor probabilidad de escapar de él que en fig. 3.2(c2). Como consecuencia, en  $R = 500u.a.$  la porción de electrones moleculares es del orden del 68%, un poco menor que para una distribución microcanónica (75%).

A pesar de estas diferencias, el resultado más importante es que las principales conclusiones a cerca de la ionización obtenidas a partir de un cálculo microcanónico no se modifican si utilizamos una mejor representación inicial. Las figuras 3.7-8 muestran que a medida que uno se aproxima al umbral de ionización aumenta la parte relativa de electrones de tipo molecular, y por esto, aumenta el número de electrones atrapados en la región de silla del potencial, con una densidad de momentos asintótica picuda sobre el valor del centro de fuerzas, debido a la interacción post-colisional: ver fig. 3.12 para  $v = 0.7u.a.$ . Según esto, concluimos que la aparición del SPI a bajas energías de colisión no es un artefacto debido al uso de una distribución microcanónica, sino que también surge en tratamientos que proporcionan secciones eficaces más exactas en esta región de energías.

En el caso de  $v = 1.4142u.a.$  (figs. 3.9-10), los diagramas de flechas son similares a los de las figs. 3.3-4. Sin embargo, y debido a la fuerte polarización de la nube electrónica, los choques duros con el proyectil tienen lugar antes [contrastar la fig. 3.9(a1) con el diagrama vacío asociado a  $\rho_+^i$  de la fig. 3.3(a1)]. Puede observarse otra diferencia en la fig. 3.10(c2) para  $\mathcal{Z} = 5u.a.$ , y es que la densidad molecular  $\rho_-^i$  está más esparcida en la zona de silla del potencial que la de la fig. 3.4(c2). También, el segundo pico de  $\rho^i(p_z)$  que aparece en  $p_z \approx 2v$  en la fig. 3.11 (para  $v = 1.4142u.a.$ ) es menos llamativo que el del caso hidrogenoide en la fig. 3.12. Finalmente, la distribución asintótica, fig. 3.10(c1) muestra una delimitación espacial menor entre los electrones moleculares (medialuna) y los no moleculares que en la fig. 3.4(d1), y la distribución final de momentos tiene ahora un único y ancho máximo (en fig. 3.12).

A partir del estudio separado de la evolución temporal de las distribuciones de electrones ionizados moleculares y no moleculares para colisiones  $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$  sacamos las siguientes conclusiones:

- A velocidades de colisión suficientemente pequeñas,  $v < 1u.a.$ , el mecanismo de ionización viene determinado por distribuciones de carácter molecular.

- A estas velocidades, dadas las características, el mecanismo puede propiamente denominarse ionización de punto de silla.
- Estas características se obtienen tanto a partir del uso de una distribución inicial *microcanónica* como de una *hidrogenoide*, que proporciona una mejora en la representación de la nube espacial.
- Los mecanismos de SPI y de *ionización directa* son los límites a baja- $v$  y alta- $v$  de un proceso común que implica electrones del tipo molecular a distancias internucleares cortas.

En cuanto a las tres primeras conclusiones, podemos añadir que cuando  $v$  es mucho menor que la del máximo de la sección eficaz, el mecanismo de ionización puede resumirse como sigue: A distancias internucleares pequeñas, una parte de la nube electrónica polarizada dada por  $\rho_-^i$  deja de ser capturada por el proyectil pasando a estarlo por el campo nuclear combinado. Para  $t > 0$ , la forma de  $\rho_-^i$  viene determinada por la forma de la parte de silla del potencial; además, la densidad de momentos  $\rho(p_z)$ , en la región asintótica, tiene un máximo muy picado en el centro de fuerzas debido a la interacción post-colisional entre el electrón y los núcleos.

Respecto a las primeras conclusiones, son relevantes algunos comentarios acerca de la ionización tipo *molecular*: los electrones que componen  $\rho_-^i$  han sido llamados de ‘tipo molecular’ porque están ligados en el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer (es decir, cuando se fijan artificialmente los núcleos), y no porque giren alrededor de ambos con un movimiento molecular ligado. Teniendo en cuenta este sentido, encontramos para  $R$  pequeñas y para todas las  $v$  estudiadas que, varias etapas del proceso de ionización tienen características moleculares: el efecto de polarización, el mecanismo SPI a baja  $v$ , y una parte considerable del mecanismo de *ionización directa* a alta  $v$ . El papel de la parte molecular de la nube ionizante es más importante a energías de colisión bajas. Esto podría ser una justificación de éxito del tratamiento molecular de la ionización realizado por aproximaciones tales como ‘cruces evitados’ [19, 20] y ‘close-coupling’ [5, 17], y es un tema que se estudiará con detalle en la investigación posterior a esta tesis.

En cuanto a la cuarta conclusión, comparando la variación de las figs. 3.2(c2)  $\rightarrow$  3.2(d1) respecto de 3.6(c2)  $\rightarrow$  3.6(d1): el proceso es análogo, aunque distinto: a

energías superiores el papel del centro de fuerzas decae (el mecanismo no es SPI), y los electrones pasan rápidamente a ser no moleculares. A altas energías, el mecanismo SPI [fig. 3.2(d2)] es sustituido por uno de ionización directa [Fig. 3.6(d1)], en el cual la mayoría de los electrones se marchan con  $p_z \approx 0$ .

Finalmente, hemos estudiado un tema remarcado por Schultz *et al.* [90], empleando tanto tratamientos clásicos como cuánticos (con acoplamientos derivados de la teoría de ‘cruces evitados’). Se trata la aparición de oscilaciones en las secciones eficaces de ionización, captura y excitación a bajas velocidades de colisión ( $v \leq 0.5u.a.$ ) como resultado de acoplamientos entre los canales de captura y excitación. Estos autores asocian dichas oscilaciones en las secciones a un movimiento electrónico de vaivén entre el blanco blanco y el proyectil; para justificarlo muestran un estudio para un modelo monodimensional. Para comprobar si sus interpretaciones están relacionadas con nuestros resultados, presentamos un estudio continuado del mecanismo de ionización a para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . En este estudio, se ha empleado una distribución *hidrogenoide* para describir el blanco con una estadística formada por 30000 trayectorias, de las cuales resultan 226 ionizantes. Hemos generado unos diagramas de flechas para posiciones del proyectil (tiempos) muy seguidas,  $\mathcal{Z} = \frac{v}{t} = -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ , y  $4u.a.$ , (figuras 3.13-3.17), y donde hemos variado  $0.5 \leq \varepsilon \leq 2.7$  y  $0.8 \leq \ell \leq 3$  para mejorar la visualización de las flechas. En esta serie de diagramas puede observarse la evolución de los electrones que se ionizan desde que comienza a acercarse el proyectil distorsionando fuertemente el campo nuclear inicial, hasta que se aleja dejando una estructura definida de la nube ionizante. Esta serie reafirma los mecanismos de ionización descritos a lo largo de este capítulo, y a la vez muestra que éstos quedan determinados en muy pocas unidades atómicas de tiempo. En relación con los resultados de Schultz *et al.* [90], podemos decir que dentro del dominio de energías considerado en esta tesis  $v \geq 0.5u.a.$ , no se encuentra indicio o señal de movimiento de vaivén.

Queda ahora estudiar el límite opuesto, es decir, de distancias internucleares  $R$  asintóticas.

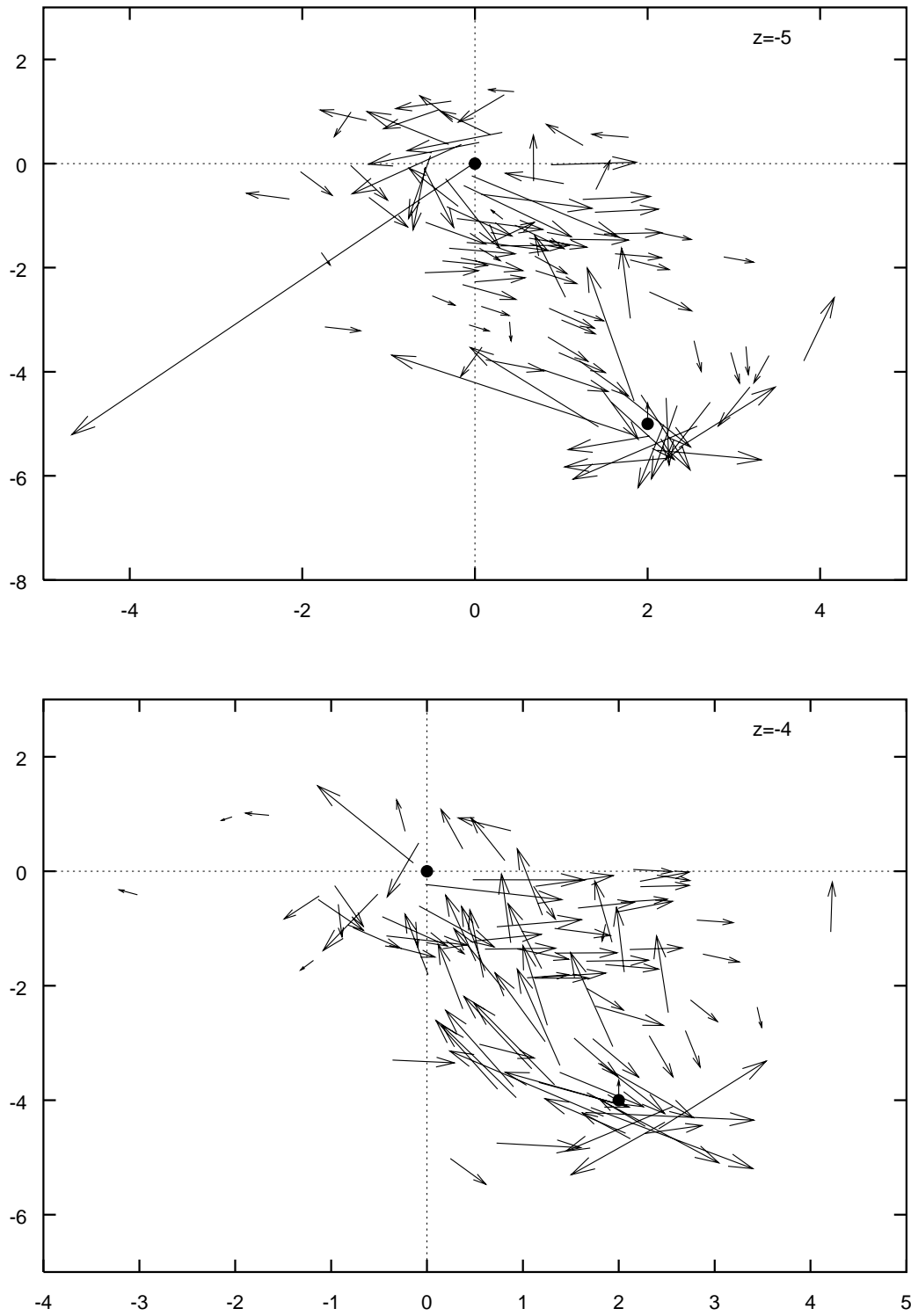


Figura 3.13: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = -5u.a.$  ( $\varepsilon = 0.5, \ell = 0.8$ ) y  $\mathcal{Z} = -4u.a.$  ( $\varepsilon = 0.5, \ell = 0.7$ ) para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Blanco y proyectil están indicados ( $\bullet$ ).

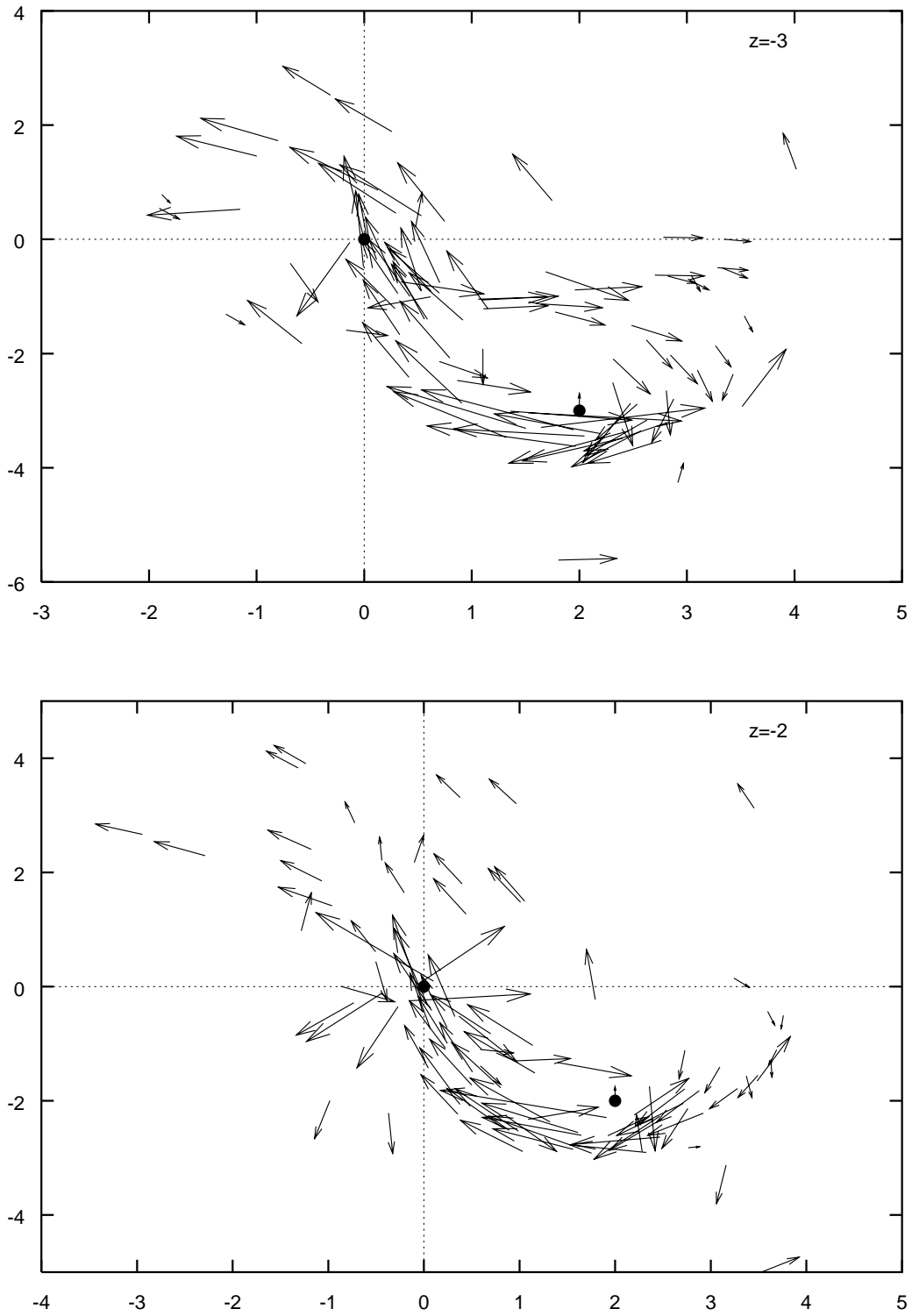


Figura 3.14: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = -3u.a.$  ( $\varepsilon = 0.45, \ell = 0.6$ ) y  $\mathcal{Z} = -2u.a.$  ( $\varepsilon = 0.45, \ell = 0.5$ ) para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Blanco y proyectil están indicados ( $\bullet$ ).

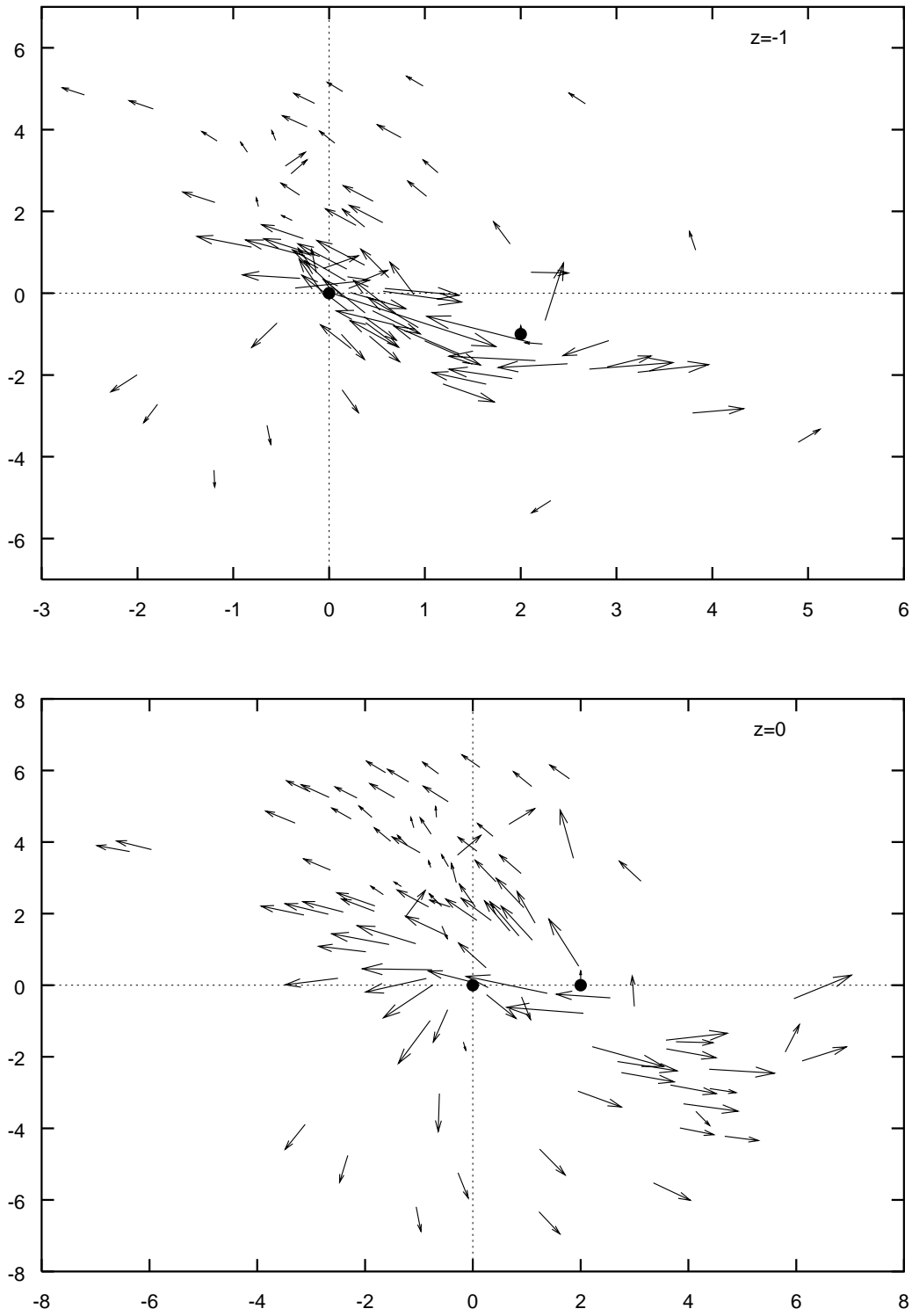


Figura 3.15: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = -1u.a.$  ( $\varepsilon = 0.55, \ell = 0.4$ ) y  $\mathcal{Z} = 0u.a.$  ( $\varepsilon = 1, \ell = 0.8$ ) para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Blanco y proyectil están indicados ( $\bullet$ ).



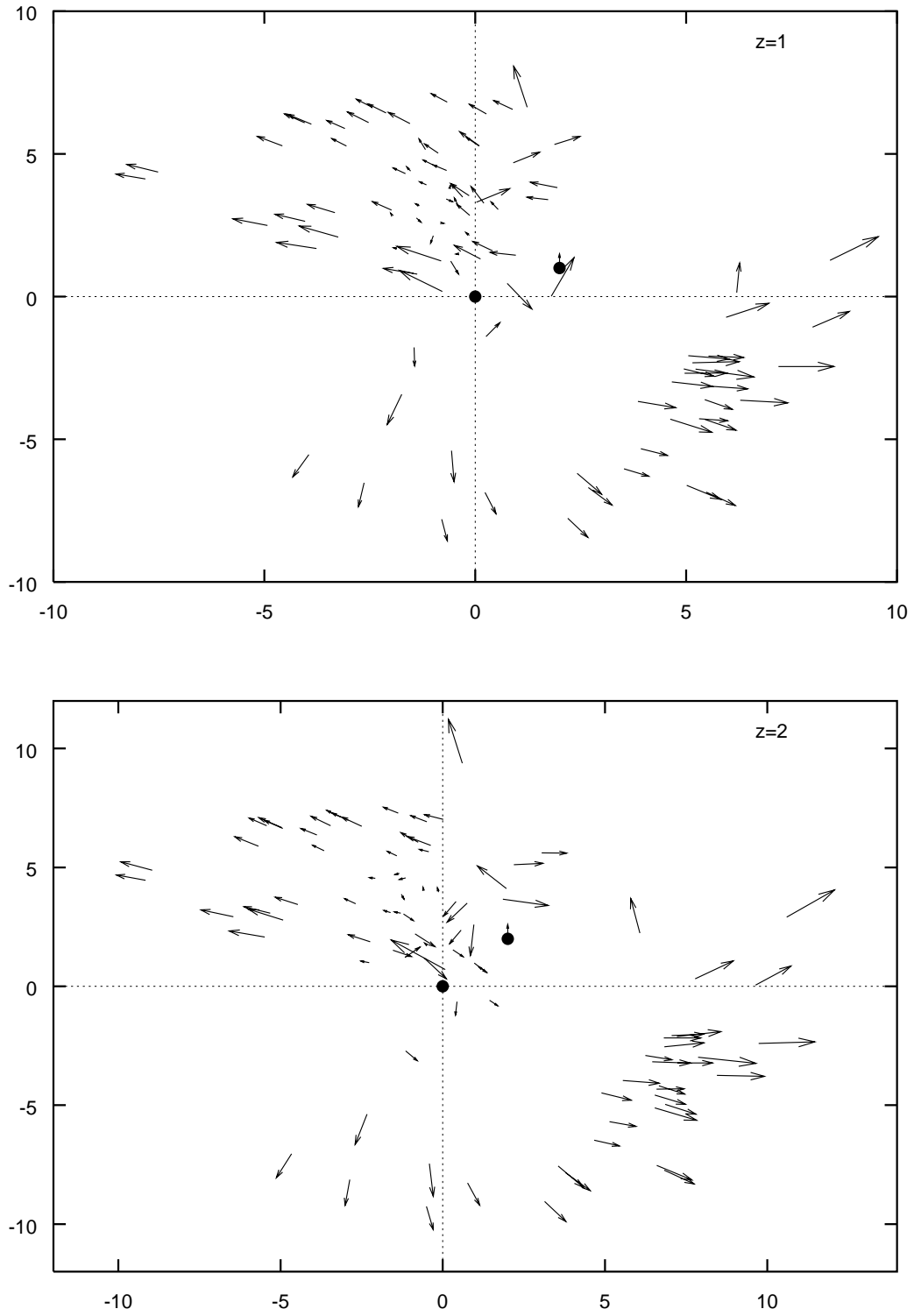


Figura 3.16: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 1u.a.$  ( $\varepsilon = 1.4, \ell = 1$ ) y  $\mathcal{Z} = 2u.a.$  ( $\varepsilon = 2, \ell = 1.2$ ) para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Blanco y proyectil están indicados ( $\bullet$ ).

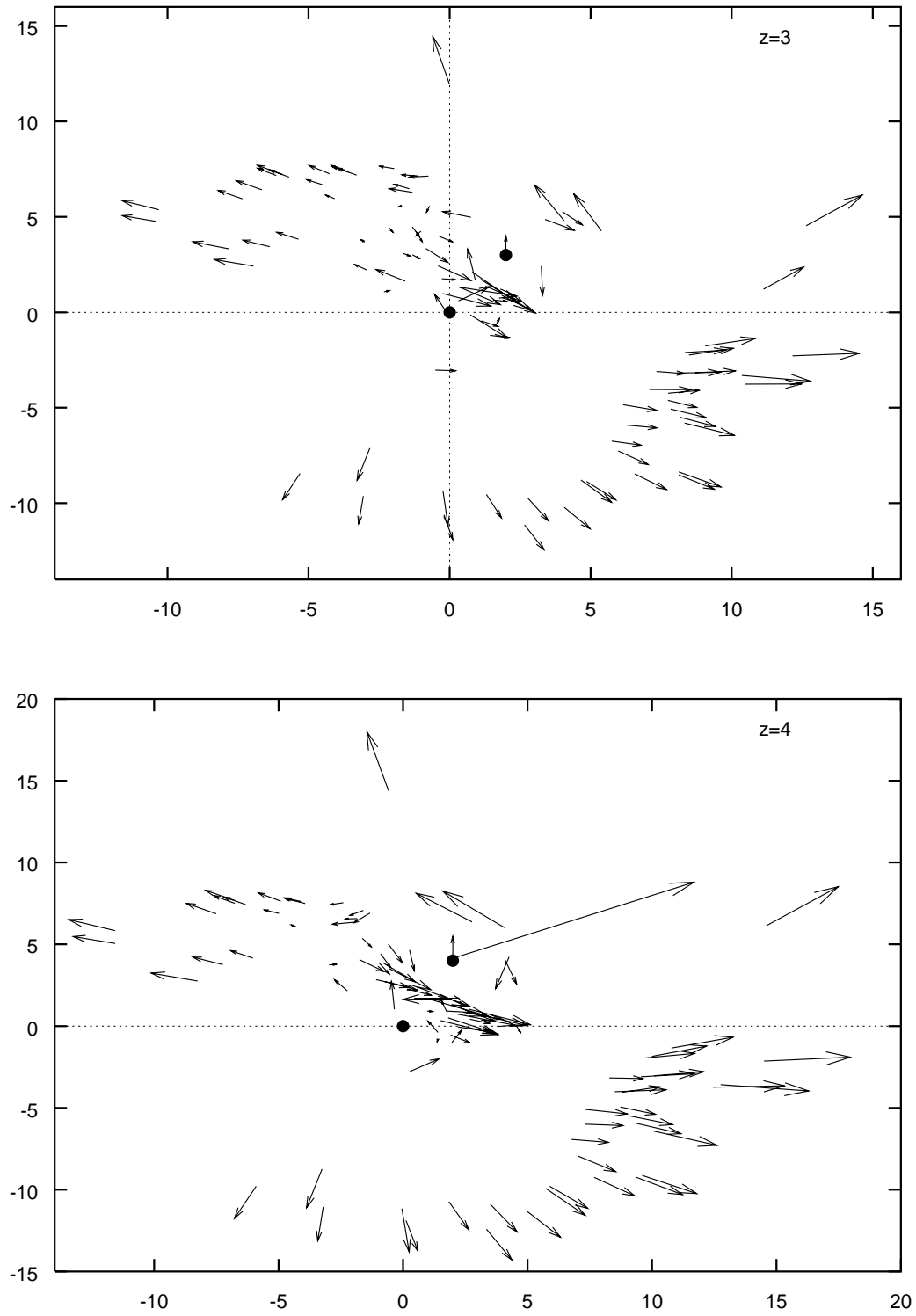


Figura 3.17: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 3u.a.$  ( $\varepsilon = 2.5, \ell = 2$ ) y  $\mathcal{Z} = 4u.a.$  ( $\varepsilon = 2.7, \ell = 3$ ) para  $v = 0.5u.a.$  y  $b = 2u.a.$ . Blanco y proyectil están indicados ( $\bullet$ ).

### 3.3 Carácter explosivo de la ionización

En este apartado se va a estudiar el comportamiento asintótico del flujo electrónico ionizante en colisiones ión átomo. Sorprendentemente, esto nos llevará a proponer un nuevo factor de traslación electrónico (EFT) que describa adecuadamente la ionización en la zona de grandes distancias internucleares.

En este apartado hemos limitado el estudio del problema a resultados obtenidos con una distribución inicial *hidrogenoide* ec. (2.2.31). Se han seleccionado trayectorias nucleares representativas con parámetro de impacto  $b = 2u.a.$ , velocidad de colisión  $v = 0.7u.a.$  que es suficientemente baja como para que el método molecular sea competitivo, y una distancia internuclear grande  $Z = 500u.a.$ . Como se propone en el apartado 2.4.3, podemos definir distintas representaciones del espacio de fases para los electrones que se ionizan, dependiendo de donde situemos el origen de momentos electrónicos. Siguiendo el orden presentado allí vamos a analizar los diagramas resultantes y su significado físico. Los parámetros empleados en las figuras 3.18-22 son: la anchura de la lámina definida en el plano de colisión  $\varepsilon = 22$  y factor  $\ell = 150$  por el que multiplicamos cada flecha para una mejor visibilidad en el diagrama. Se hace notar que en todos ellos están representados los mismos electrones.

En la figura 3.18<sup>1</sup> representamos el diagrama de flechas en el que hemos tomado el sistema de referencia  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_B\} = \{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$ , donde el origen de posiciones y momentos es el núcleo del blanco, que está en reposo. En las figuras 3.19 y 3.20 representamos el mismo diagrama pero con el origen de momentos situado en el proyectil  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_P\}$ , y en el centro de fuerzas  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_F\}$ , respectivamente. Los modelos que muestran estas tres figuras son muy fáciles de entender a partir de lo explicado en el apartado anterior y en [54, 38]. La ionización tiene lugar en un intervalo pequeño de tiempo,  $0 < t < 10u.a.$ ; después, los electrones se mueven casi libremente, sometidos a una interacción postcolisional lentamente variable. El hecho de que desde cualquier origen todos los electrones parezcan alejarse de él (figs. 3.18-20) puede ser explicado a partir de la imagen del ‘pastel de pasas’, analogía a menudo utilizada en los libros de texto [65] para explicar los resultados de Hubble. Como confirmación de esta

---

<sup>1</sup>Nótese que al ser  $\varepsilon = 22$ , esta figura es idéntica (salvo en  $\ell$ ) a la superposición de las figs. 3.8(d1) y 3.8(d2)

imagen, hemos representado en la figura 3.21, un diagrama de flechas  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}'\}$  con un momento modificado  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}_B - \frac{\mathbf{r}_B}{t}$ , el cual se obtiene extrayéndole al momento con origen en el blanco una expansión uniforme de la nube ionizante en  $t = 0$ . Puede observarse que las proyecciones de  $\mathbf{p}'$  sobre el plano de colisión son efectivamente muy pequeñas y lo mismo ocurre para las proyecciones perpendiculares.

Por tanto, el arrastre de los electrones ionizados por el campo nuclear que describen la mayoría de los tratamientos semiclásicos, atómicos y moleculares, mediante factores de traslación, es un efecto secundario. La característica más importante del mecanismo de ionización es la *expansión cuasilibre* de la nube electrónica; o lo que es equivalente, la ionización tiene un *carácter explosivo*, en el sentido de que los electrones, después de alcanzar un estado ionizante en un  $t$  pequeño, toman un movimiento aproximadamente rectilíneo y uniforme respecto de cualquier origen.

Como última ilustración, según el procedimiento indicado en **3.2**, hemos procedido igual que Bandarage y Parson [16]: sustrayéndole al momento electrónico la velocidad de arrastre ejercida por los núcleos, y por tanto, transformando el sistema de referencia físico en el que se mueve el proyectil, en uno molecular (artificial) en el que ambos núcleos están fijos (Born-Oppenheimer). Para nuestra representación, hemos escogido la función de ‘switching’ dada por la ecuación (3.2.1) y que toma el valor 0 en la posición del blanco ( $\mathbf{r}_B = 0$ ) y 1 en la posición del proyectil ( $\mathbf{r}_B = \mathbf{R}$ ). Esta transformación puede traducirse a nuestros diagramas haciendo:  $\mathbf{p}'' = \mathbf{p}_B - f(\mathbf{r}_B, \mathbf{R})\mathbf{v}$ , y en la figura 3.22 mostramos el diagrama de flechas  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}''\}$ .

Utilizando los diagramas anteriores, consideremos ahora cuál es el factor de traslación electrónico que nos describe adecuadamente el flujo clásico ionizante. Para ello, debe estudiarse la conexión entre los flujos clásicos y los que resultan de desarrollos *ab initio* de tipo close-coupling, que son de la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} e^{iU_{\alpha}(\mathbf{r}, t)} \sum_n a_{n\alpha}(t) \varphi_{n\alpha}(\mathbf{r}) \quad (3.3.4)$$

donde en tratamientos moleculares solo hay un término en el primer sumatorio, y  $\{\varphi_n\}$  son orbitales moleculares, mientras que en los métodos atómicos  $\alpha = B, P, \dots$  y  $\{\varphi_{nB, nP}\}$  son orbitales atómicos. Cada uno de estos orbitales  $\varphi_{n\alpha}(\mathbf{r})$  va multiplicado por un ETF dado por:  $\exp[iU_{\alpha}(\mathbf{r}, t)]$ , que da cuenta del movimiento promediado de la nube electrónica. Cuando la expansión (3.3.4) no incluye ningún ETF, estas condiciones de contorno no se cumplen por lo que el comportamiento de

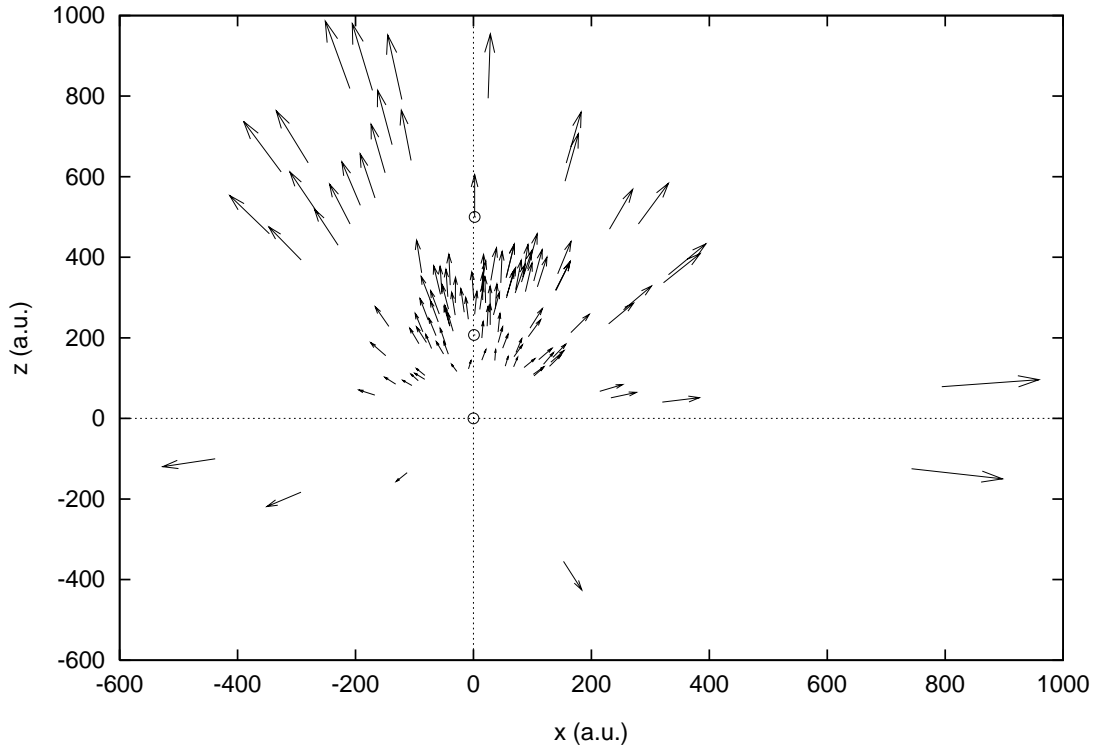


Figura 3.18: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 500u.a.$  y con origen de momentos en el blanco:  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_B\}$ . Blanco, Proyectoil y Centro de fuerzas indicados ( $\odot$ ).

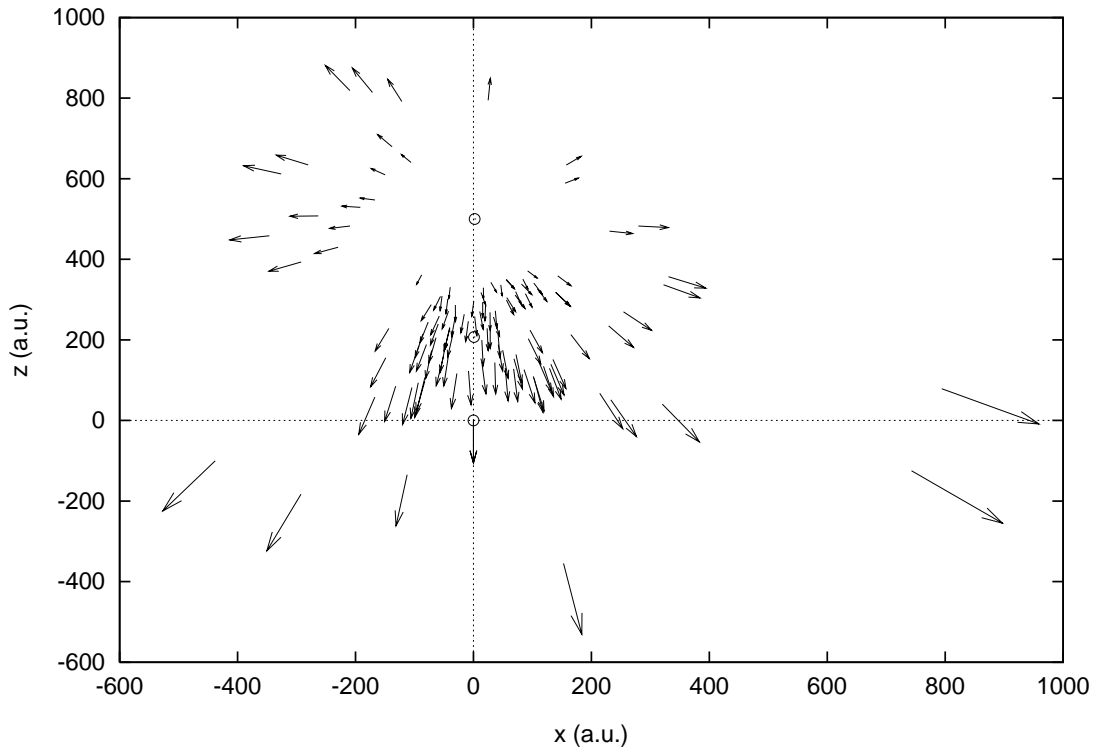


Figura 3.19: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 500u.a.$  y con origen de momentos en el proyectil:  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_P\}$

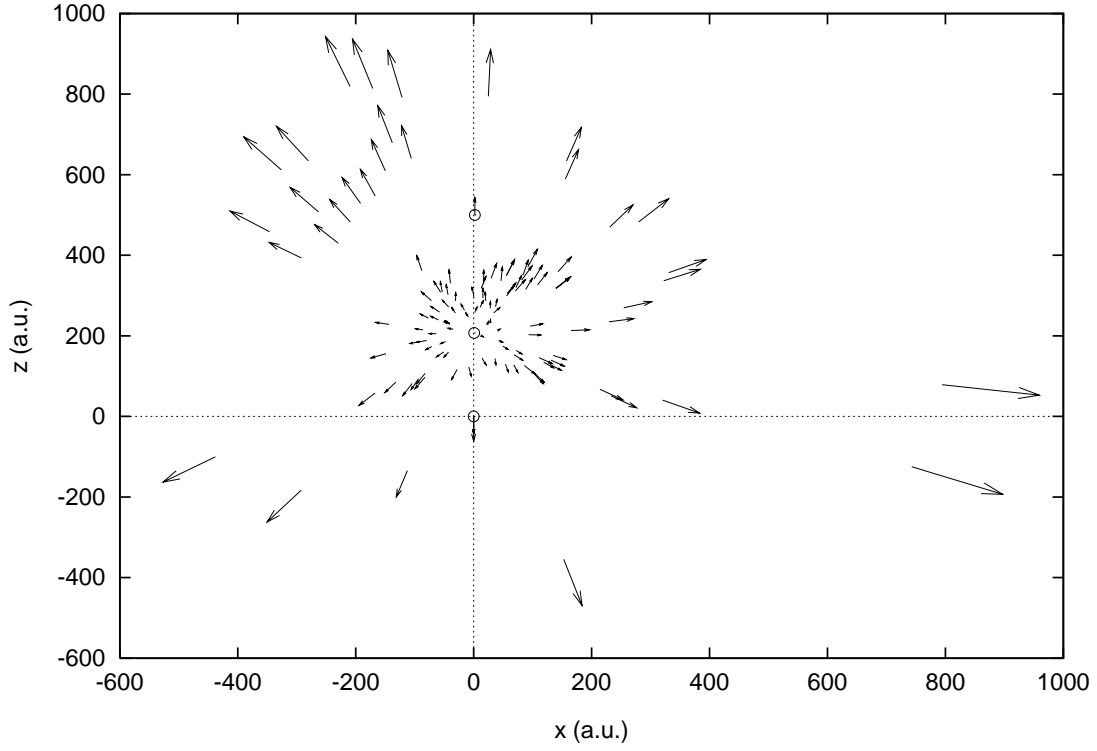


Figura 3.20: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 500u.a.$  y con origen de momentos en el centro de fuerzas:  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}_F\}$

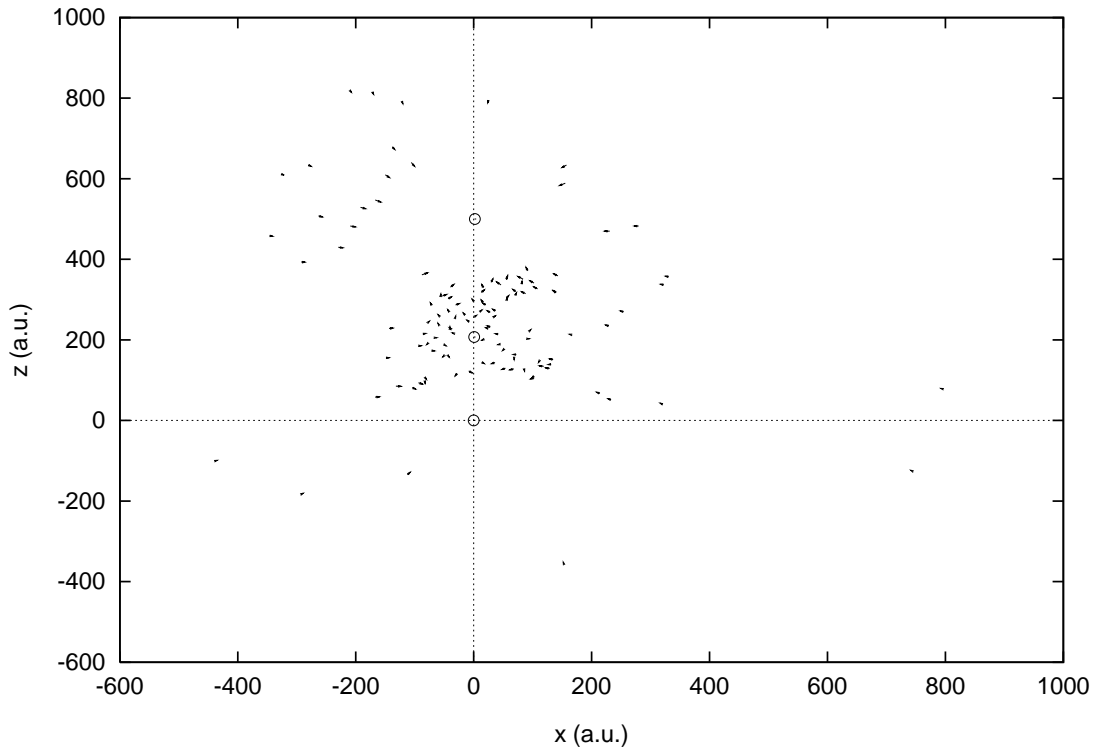


Figura 3.21: Diagrama de flechas a  $\mathcal{Z} = 500u.a.$  y con un momento modificado:  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}'\}$

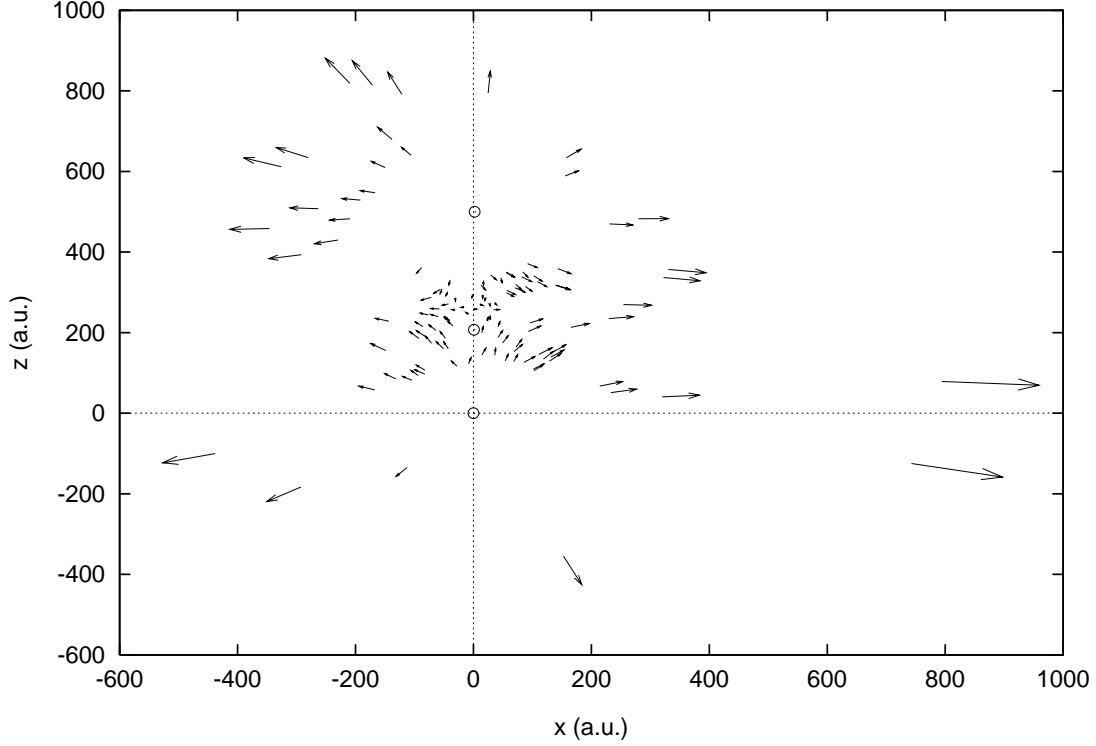


Figura 3.22: Diagrama de flechas a  $Z = 500u.a.$  y con un momento modificado por el factor de traslación:  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}''\}$

la nube electrónica a  $R$  grandes no queda bien descrito, de forma que se obtienen acoplamientos residuales en la región asintótica [21]. En la práctica, la elección de los ETF supone la extrapolación a bajas  $R$  de los requerimientos asintóticos, que son los que vamos a investigar.

Para orbitales atómicos  $\{\varphi_{nB,nP}\}$ , el ETF habitual en la ec. (3.3.4) son ondas planas (PWTF) del tipo:  $\exp(iU_{B,P}) = \exp(i\mathbf{v}_{B,P} \cdot \mathbf{r})$  [66, 67]. Para orbitales moleculares  $\{\varphi_n\}$ , es habitual emplear un factor común de traslación (CTF):  $\exp(iU)$ , que varía de  $\exp(iU_B)$  cuando el electrón está cerca del blanco, núcleo B, a  $\exp(iU_P)$  cuando está próximo al proyectil, núcleo P, [5, 63]. Para funciones de onda adicionales como pseudoestados, que se introducen para completar las bases y describir la ionización, [73, 28] se aplican los mismos factores de traslación.

La conexión entre flujos clásicos y cuánticos ha de hacerse a partir de la probabilidad de corriente [68]. A partir de nuestros resultados, podemos definir una función velocidad promedio clásica  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)$ , y evaluar la adecuación de la compo-

nente  $\Psi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ , de la expansión (3.3.4) para describir el flujo clásico correspondiente  $\bar{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t)$ , a partir de las probabilidades de corriente:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_\alpha(\mathbf{r}, t) &= \langle \Psi_\alpha(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi_\alpha(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi_\alpha | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_\alpha \rangle \\ &= \mathbf{j}_{orb}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{j}_{ETF}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

donde por la ecuación (3.3.4),

$$\mathbf{j}_{orb}(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{2} \sum_{nm} a_{n\alpha} a_{m\alpha}^* (\varphi_{m\alpha}^* \nabla \varphi_{n\alpha} - \varphi_{n\alpha} \nabla \varphi_{m\alpha}^*) \quad (3.3.6)$$

$$\mathbf{j}_{ETF}(\mathbf{r}, t) = \nabla U_\alpha(\mathbf{r}, t) |\Psi_\alpha(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.3.7)$$

Puede deducirse que para una buena elección del ETF en la ec. (3.3.4),  $\mathbf{j}_{ETF}$  debería representar aproximadamente el flujo promedio clásico  $\bar{\mathbf{j}}$ , y  $\mathbf{j}_{orb}$  describiría el flujo restante asociado a detalles más finos de la evolución de la corriente. Además, a partir de la conocida relación  $\bar{\mathbf{j}} = \rho \bar{\mathbf{v}}$  y de la ec. (3.3.7), deberíamos tener que  $\nabla U_\alpha$  fuera aproximadamente la función velocidad promedio  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)$ . Recordemos que todas las magnitudes  $\bar{\mathbf{j}}, \mathbf{j}_\alpha, \mathbf{j}_{orb}$  y  $\mathbf{j}_{ETF}$ , dependen del sistema de referencia considerado.

Consideremos ahora a la descripción del flujo ionizante de las figuras a partir de cálculos close-coupling. Supongamos una expansión atómica en la que la componente  $\Psi_B$  de la ec. (3.3.4) contiene un PWTF  $\exp[iU_B(\mathbf{r}_B, t)] = \exp(i\mathbf{v}_B \cdot \mathbf{r}_B) = 1$  pues  $\mathbf{v}_B = \mathbf{0}$ , por tanto, de la ec. (3.3.7) tenemos que  $\mathbf{j}_{ETF}(\mathbf{r}_B, t) = \mathbf{0}$ , y de la ec. (3.3.5) tenemos que  $\mathbf{j}_B(\mathbf{r}_B, t) = \mathbf{j}_{orb}(\mathbf{r}_B, t)$ . Por lo tanto, según nuestro razonamiento, el PWTF  $\exp[iU_B]$  sería una buena elección si el campo promedio de velocidades en la figura 3.18 fuera muy pequeño, así  $\bar{\mathbf{j}} \approx \mathbf{j}_{ETF} = \mathbf{0}$ . Sin embargo, en la figura se tiene que  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t)$  no es pequeña, de hecho, aumenta con  $\mathbf{r}_B$ , con lo que la corriente correspondiente  $\bar{\mathbf{j}}$  tiene entonces que estar descrita por  $\mathbf{j}_{orb}$ . De la ecuación (3.3.6), se tiene que el flujo viene dado por el gradiente de los orbitales, los cuales son proporcionales a sus exponentes, y éstos deberían ser muy pequeños para poder describir una densidad difusa. Para describir un flujo apreciable, sería necesaria una base  $\{\varphi_{nB}\}$  muy grande en (3.3.4), para conseguir que en la región asintótica  $\mathbf{j}_{orb} \approx \bar{\mathbf{j}}$  de la figura 3.18. Para otras componentes de la expresión (3.3.4) tal como  $\Psi_P$  tenemos por la ec. (3.3.8) que  $\nabla U_P(\mathbf{r}_B, t) = \mathbf{v}$  que tampoco describe  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t)$  en



la fig. 3.18, y así sucesivamente. El mismo razonamiento es aplicable a las figuras 3.19 y 3.20.

En conclusión, aunque se pusieran pseudoestados centrados en B, P y F que reprodujeran la nube ionizante para cualquier tiempo, nuestros resultados muestran que es de esperar que se requieran bases muy grandes para describir su evolución.

La conexión con el método del factor de traslación común (CFT) viene dada por la figura 3.22, que como se ha explicado anteriormente corresponde a la transformación de Bandarage y Parson, cuya expresión cuántica es:  $\hat{\mathbf{p}}'' = \exp(iU)\hat{\mathbf{p}}\exp(-iU)$ . De las ecuaciones (3.3.4) y (3.3.5), encontramos la probabilidad de corriente modificada:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}''(\mathbf{r}_B, t) &= \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}''(\mathbf{r}_B) | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \langle \Psi | \mathbf{r}_B \rangle \langle \mathbf{r}_B | \hat{\mathbf{p}}'' + \hat{\mathbf{p}}'' | \mathbf{r}_B \rangle \langle \mathbf{r}_B | \Psi \rangle \\ &= \mathbf{j}_{orb}(\mathbf{r}_B, t) \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

Pero de acuerdo con nuestro razonamiento, como esta ecuación no tiene componente CFT que describa el promedio del flujo electrónico, para que el método describa adecuadamente la ionización con bases moderadamente grandes, debería cumplirse:  $\bar{\mathbf{j}}'' \approx \mathbf{0}$ . Desafortunadamente, en la fig. 3.22 el campo modificado de velocidades  $\bar{\mathbf{v}}''$  no solo no es pequeño, sino que su forma es tan complicada que es difícil de imaginar cómo un conjunto de orbitales es capaz de reproducir  $\bar{\mathbf{j}}''$  a través de  $\mathbf{j}_{orb}$  en las ecuaciones (3.3.8) y (3.3.6). Por tanto, para describir la ionización es necesario que la base sea extremadamente flexible, incluso en la región asintótica. Por esto se entiende la dificultad que existe en la elección de los pseudoestados para expansiones moleculares modificadas con el CTF [17].

Dada la incapacidad de los usuales factores electrónicos de traslación (EFT) para describir la ionización, sorprende la simplicidad del campo asintótico de velocidades. Fijémonos en la forma de las figuras 3.18 y 3.21 en las que la expansión de la nube desde el centro B es:  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t) \approx \mathbf{r}_B/t$ . Análogamente, sabiendo que  $\mathbf{r}_P = \mathbf{r}_B - \mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}_F = \mathbf{r}_B - (1 + \sqrt{2})^{-1}\mathbf{R}$ , de la fig. 3.19 encontramos que la expansión de la nube desde el proyectil, centro P es:  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_P, t) = \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t) - \mathbf{v} \approx \mathbf{r}_P/t$ , y del centro de fuerzas F (fig. 3.20):  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_F, t) = \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t) - (1 + \sqrt{2})^{-1}\mathbf{v} \approx \mathbf{r}_F/t$ .

Este tipo de campo de velocidades puede relacionarse con una fase  $e^{iU}$ , que por extensión podemos llamar también *factor de traslación*. Para obtener una expresión

simple e imparcial entre los átomos B y P, tomamos el origen de coordenadas  $\mathbf{r}_g$  en el centro geométrico, y definimos:

$$U(\mathbf{r}_g, t) = \frac{v r_g^2}{2R} \quad (3.3.9)$$

que es análoga al *ansatz*  $U = \dot{R}r^2/2R$ , utilizado tanto en la ‘teoría adiabática avanzada’ [19] como en el ‘método de expansiones sturmianas’ [69] para escalar bases independientes en  $R$ , para tratar la ionización.

Como de costumbre [5], un cambio de coordenadas  $\mathbf{r}_g \rightarrow \mathbf{r}_g + \delta\mathbf{R}$  implica también un cambio en el ETF:  $U(\mathbf{r}_g, t) \rightarrow U(\mathbf{r}_g + \delta\mathbf{R}, t) = U(\mathbf{r}_g, t) - \delta\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_g$ , para asegurar la invarianza galileana de los acoplamientos. Con esta regla adicional, pueden obtenerse fácilmente los patrones de velocidad de las figuras 3.18,19,20:

$$U(\mathbf{r}_B, t) = U(\mathbf{r}_g, t) + \frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_g \Rightarrow \nabla U(\mathbf{r}_B, t) \sim \mathbf{r}_B/t \quad (3.3.10)$$

que es aproximadamente  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_B, t)$  en la fig. 3.18.

$$U(\mathbf{r}_P, t) = U(\mathbf{r}_g, t) - \frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_g \Rightarrow \nabla U(\mathbf{r}_P, t) \sim \mathbf{r}_P/t \quad (3.3.11)$$

que es aproximadamente  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_P, t)$  en la fig. 3.19. Y finalmente,

$$U(\mathbf{r}_F, t) = U(\mathbf{r}_g, t) - \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{(1 + \sqrt{2})} \right] \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_g \Rightarrow \nabla U(\mathbf{r}_F, t) \sim \mathbf{r}_F/t \quad (3.3.12)$$

que es aproximadamente  $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}_F, t)$  en la fig. 3.20. Estas tres relaciones encontradas nos confirman que la expresión (3.3.9) es adecuada para describir la expansión uniforme de la nube ionizante.

Para asegurarnos, presentamos en la figura (3.23.a,b) <sup>2</sup> unos diagramas de flechas en los que los momentos están modificados por el *factor de traslación* dado por la expresión (3.3.9). En la figura (3.23.a) presentamos los electrones ionizados con carácter ‘molecular’, es decir, aquellos que tienen  $E_m < 0$ , donde  $E_m$  viene dada por una extensión de la ecuación (3.2.3); y en (3.23.b) los que tienen carácter ‘no molecular’,  $E_m > 0$ . Para hallar la expresión de  $E_m$ , tenemos en cuenta que  $\mathbf{r}_g = \mathbf{r}_B - \frac{\mathbf{R}}{2}$ , de esta forma,

$$U(\mathbf{r}_B, t) = U(\mathbf{r}_g, t) + \frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_g = \frac{v \left( \mathbf{r}_B - \frac{\mathbf{R}}{2} \right)^2}{2R} + \frac{1}{2}\mathbf{v} \cdot \left( \mathbf{r}_B - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) \quad (3.3.13)$$

---

<sup>2</sup>Hacemos notar que los parámetros de estas figuras son los mismos que los de la fig. (3.18)

El análogo a la velocidad de arrastre  $f\mathbf{v}$  de la ec. (3.2.3) es el gradiente [59]:

$$\nabla U(\mathbf{r}_B, t) = \frac{v}{R} \left( \mathbf{r}_B - \frac{\mathbf{R}}{2} \right) + \frac{1}{2} \mathbf{v} \quad (3.3.14)$$

de forma que la energía molecular modificada por este factor de translación será:

$$E_m = \frac{1}{2} (\mathbf{p} - \nabla U(\mathbf{r}_B, t))^2 - \frac{Z_B}{r_B} - \frac{Z_P}{r_P} \quad (3.3.15)$$

y por tanto,  $\mathbf{p}'' = \mathbf{p} - \nabla U$  los momentos modificados por el nuevo factor de traslación, que se ilustran en la fig. (3.23), son:

$$\begin{aligned} p_x''' &= p_x - \frac{v}{R} \left( x - \frac{b}{2} \right) \\ p_y''' &= p_y - \frac{v}{R} y \\ p_z''' &= p_z - \frac{v}{R} \left( z - \frac{z_P}{2} \right) - \frac{v}{2} \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

Puede observarse que en el diagrama (3.23.b) no aparece ningún electrón: todos los electrones ionizados están en (3.23.a), es decir, todos se ionizan con  $E_m < 0$ . Debe notarse que este resultado puede tener una consecuencia negativa para el método molecular: si se empleara este nuevo *factor de traslación* en un cálculo close-coupling, toda la densidad ionizante resultaría de tipo molecular y sería difícil separarla de la captura y de la excitación.

En relación con esta cuestión, examinemos si el *factor de traslación* propuesto, ec. (3.3.9), es también adecuado para los canales ligados. Para tiempos  $t$  grandes se cumple:

$$\varphi_{nB}(\mathbf{r}_B) \exp[iU(\mathbf{r}, t)] \sim \varphi_{nB}(\mathbf{r}_B) \exp \left[ i \left( -\frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_B + \frac{1}{8} v^2 t + \frac{r_B^2}{2t} \right) \right] \quad (3.3.17)$$

$$\varphi_{nP}(\mathbf{r}_P) \exp[iU(\mathbf{r}, t)] \sim \varphi_{nP}(\mathbf{r}_P) \exp \left[ i \left( \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_P + \frac{1}{8} v^2 t + \frac{r_P^2}{2t} \right) \right] \quad (3.3.18)$$

que difiere, en la última fase de ambas ecuaciones, de los límites de contorno que se tienen para captura y excitación. Señalamos que en nuestros diagramas de flechas para captura y excitación, las modificaciones en las distribuciones de momentos asintóticas, debidas a los correspondientes gradientes  $\mathbf{r}_{B,P}/t$ , son prácticamente despreciables pues los valores de  $\mathbf{r}_{B,P}$  involucrados son relativamente pequeños. Sin embargo, el efecto de estas fases en los cálculos close-coupling, es desconocido. Es preocupante, en este sentido, la existencia de acoplamientos radiales y rotacionales entre

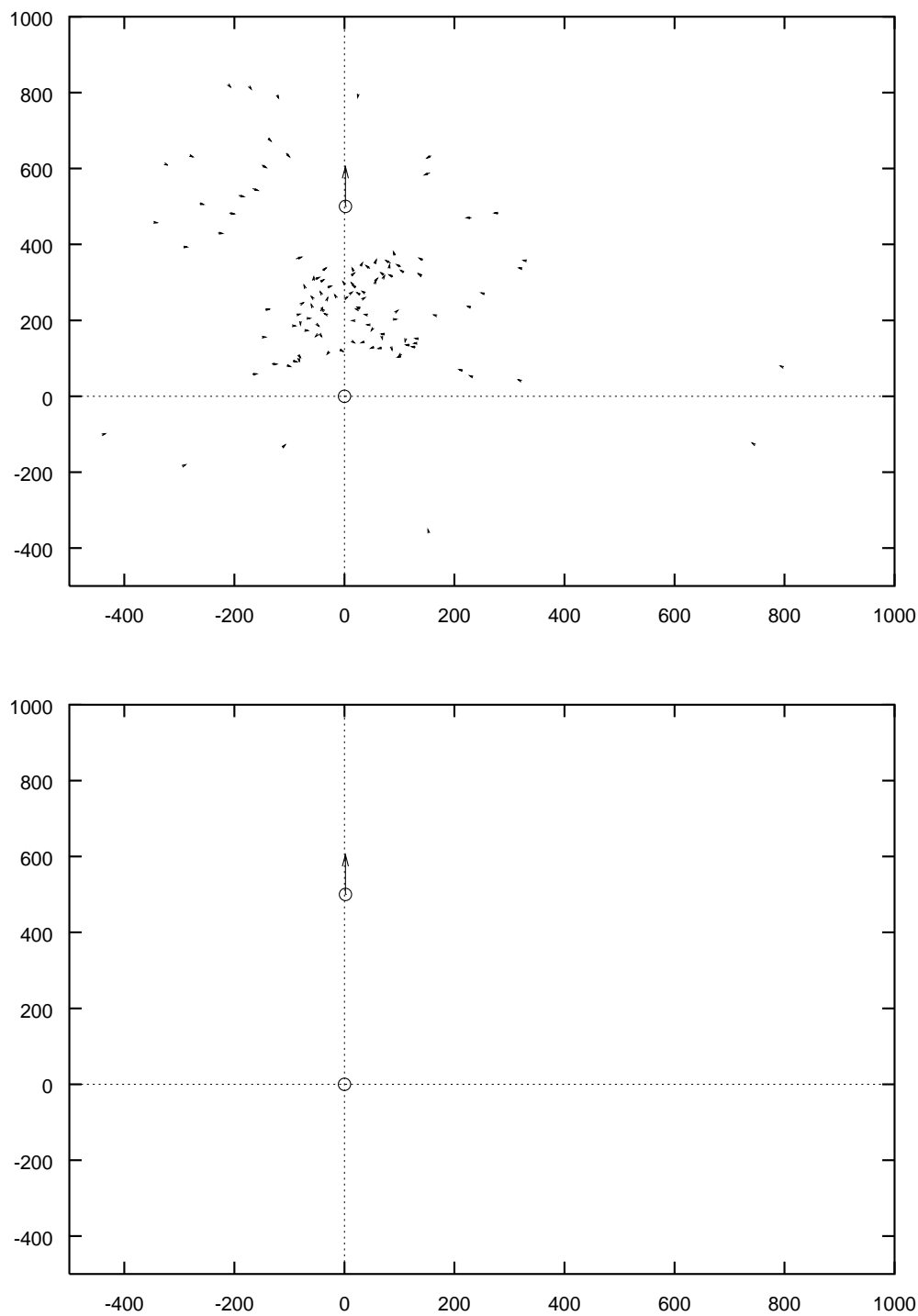


Figura 3.23: Diagrama de flechas a  $Z = 500u.a.$  y momento modificado por el nuevo factor de traslación ec. (3.3.9):  $\{\mathbf{r}_B, \mathbf{p}'''\}$ . Ionización ‘molecular’  $E_m < 0$  (a:arriba), ionización ‘no molecular’ (b:abajo)

funciones moleculares modificadas que son lentamente decrecientes asintóticamente [56].

Después de analizar el campo de velocidades electrónico promediado en régimen asintótico, podemos concluir que:

- Los ETF usuales describen correctamente los procesos de captura y excitación pero fallan en la descripción de la ionización.
- La dificultad está en que el arrastre de los electrones por los núcleos, dado por los EFT usuales, es un efecto secundario en el mecanismo dominante de ionización. En cambio, debe describirse una *expansión cuasilibre de la nube electrónica*, incluso para la ionización de tipo *punto de silla*.

Aunque estos resultados han sido obtenidos para una colisión particular,  $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$ , hemos comprobado que las presentes conclusiones se mantienen para otras reacciones  $\text{A}^{q+} + \text{H}(1s)$ , otras velocidades y otras trayectorias.



## Capítulo 4

# Otros métodos aplicados a colisiones ión átomo e ión molécula

Antes de presentar los resultados obtenidos en las aplicaciones a colisiones ión átomo e ión molécula, esbozamos en este capítulo una breve descripción sobre los métodos teóricos y experimentales con los que hemos comparado nuestros resultados. Comencemos con los métodos teóricos que han empleado diferentes autores para calcular secciones eficaces de ionización y captura de colisiones ión-H<sub>2</sub>:

- **CTMC:** Método de Trayectorias Clásicas de Monte-Carlo. Compararemos nuestros resultados con los de Schultz *et al.* [36] y Olson [11], que utilizan un método clásico de tres cuerpos (ver apartado **2.3.1**) partiendo de una distribución inicial microcanónica. También compararemos con los cálculos de Hardie y Olson [42], en los que la distribución inicial que utilizada es la *hidrogenoide*, propuesta originariamente por ellos. También se compara con resultados CTMC de Cohen [61], cuyo método y aproximaciones están comentadas en el apartado **2.3.2**.

En colisiones ión-H<sub>2</sub> hemos comparado con resultados de Meng *et al.* [27, 29], que emplearon un potencial modelo suma de dos potenciales monoelectrónicos. Al ser separable el hamiltoniano, utilizan una distribución bielectrónica construida como producto de dos distribuciones microcanónicas monoelectrónicas. También calculan la contribución de la autoionización producida después del proceso de doble captura electrónica y encuentran que es un canal importante

para colisiones de proyectiles altamente cargados. También Schultz *et al.* [36] presentan resultados empleando el mismo método.

- **2c-AOCC:** Método semiclásico *Close-Coupling* de Orbitales Atómicos a dos centros, que consiste en una diagonalización por separado de los correspondientes hamiltonianos atómicos centrados en el blanco y en el proyectil, que genera dos conjuntos de autoestados, que una vez modificados por los ETF, son utilizados como una base en un desarrollo tipo ‘*close-coupling*’. Compararemos con resultados para colisiones ión-H de Toshima [74], y (solo secciones eficaces para captura) de Bransden *et al.* [7] y Fritsch *et al.* [6].

En una extensión de estas técnicas, Shingal *et al.* [28] han calculado secciones eficaces de captura simple en colisiones de protones con moléculas de  $H_2$  en el estado fundamental. Para ello, han desarrollado la función de onda como una combinación lineal de orbitales atómicos. Han expresado la amplitud de captura electrónica como una superposición coherente de dos amplitudes de captura de colisiones ión átomo con una fase relativa dependiente de la velocidad de colisión y de la orientación de la molécula. Dicho procedimiento no está exento de críticas, pudiendo resultar unas probabilidades superiores a la unidad; para solventarlo aplican el procedimiento de la ‘aproximación de unitariedad’ que implica obtener una nueva probabilidad de transición a partir del seno al cuadrado de la raíz cuadrada de la probabilidad calculada, algo que les garantiza que aquella sea siempre menor que la unidad.

- **3c-AOCC:** Método *Close-Coupling* de Orbitales Atómicos Tricéntrico. Para colisiones ión átomo, Winter [71, 73, 72] calcula secciones de ionización y captura utilizando un desarrollo tipo ‘*close-coupling*’, en términos de una base tricéntrica de 34 estados centrados en los dos núcleos y un tercer centro situado en el centro de fuerza (punto de silla del potencial), entre los núcleos.
- **MOCC:** El formalismo *Close-Coupling* de Orbitales Moleculares ha sido extensivamente utilizado en trabajos de los laboratorios de Madrid y Burdeos [5, 75]. Habitualmente, se emplea una base de funciones de onda moleculares adiabáticas (llamadas OEDMs en sistemas monoelectrónicos), modificada por un factor de translación común (CTF) [63]. En trabajos más recientes [106]



se incluyen pseudoestados a la base molecular, a fin de describir la ionización. Dichos pseudoestados se han desarrollado a partir de los datos de densidades electrónicas de esta tesis. También comparamos con cálculos de Wada *et al.* [91] que usan este formalismo pero omiten el ETF. Lüdde *et al.* [37] han empleado un desarrollo en términos de orbitales (sin EFT) que son solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo proyectada sobre una base, y del resultado de aplicar operadores  $(H - i\partial/\partial t)^n$  a esta base.

- **CDW:** Gravielle *et al.* [92] han aplicado la aproximación de impulso iconal, que es un método de ondas distorsionadas (*Continuum Distorted Wave*) el cual incluye la función de onda de impulso exacta en el canal final y la función de onda iconal para el canal inicial. Ambas funciones están normalizadas y tienen el comportamiento asintótico correcto. Ryufuku *et al.* [112] han aplicado el mismo método para determinar secciones de la colisión  $C^{6+} + H(1s)$ . También Crothers *et al.* [94] usan el método CDW, y la distorsión la tienen en cuenta en el canal de entrada (a través de la aproximación iconal) y en el canal de salida (a través de la aproximación CDW); aplicando el formalismo de Crothers [95]. Corchs *et al.* [96] han estudiado procesos de captura electrónica para blancos moleculares; han aplicado el modelo molecular B1B, que es un método perturbativo de Born de primer orden con condiciones de contorno que han sido generalizadas al caso de un blanco molecular dentro de la aproximación de dos centros efectivos, y que está formulada en la aproximación del parámetro de impacto. También Busnengo *et al.* [107] han aplicado este método en el estudio de  $H^+$ ,  $He^{2+}$  colisionando con  $H_2$ , dentro del modelo de partículas independientes, en el que sólo se considera un electrón activo.
- **HC:** A bajas velocidades, hemos comparado nuestros resultados con los cálculos de Janev *et al.* [20] obtenidos con el método de Cruces Escondidos<sup>3</sup>. Estos autores han utilizado el modelo de superpromoción adiabática para colisiones atómicas de baja energía.

Veamos ahora brevemente cómo se determinan experimentalmente las secciones eficaces con las que compararemos los cálculos teóricos. La inmensa mayoría de

---

<sup>3</sup>Conocido como *Hidden Crossing*, de ahí que conservemos las siglas.

los resultados que se obtienen en esta tesis han sido comparados con las medidas experimentales de Shah *et al.* [78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87]. Estos autores, que evidentemente trabajan en el rango de energías *intermedias-altas* (donde el método CTMC tiene su mejor aplicación), emplean una técnica de haces cruzados, en la cual, un haz de hidrógeno altamente disociado se cruza con el haz del ión principal. Tanto la ionización como la captura han sido estudiadas empleando espectroscopía de masas de ‘tiempos de vuelo’ junto con coincidencia electrón-lento-ión y ión-lento-ión-rápido para identificar y cuantificar los canales de los distintos productos. Un analizador de momentos de haces de iones monocargados de la energía requerida es suministrado por un acelerador van der Graff. El haz pasa a través de un canal lleno de gas que puede convertirse parcialmente en un haz de iones multicargados mediante colisiones con pérdida electrónica. En el caso de colisiones moleculares, se determinan y separan las secciones eficaces de canales disociativos y no-disociativos. Los productos iónicos se analizan según sus ‘tiempos de vuelo’, de acuerdo con sus relaciones carga-masa. Finalmente, se normalizan las medidas ión molécula a partir de las secciones eficaces de captura simple de  $\text{H}^+ + \text{H}_2$ . Otros investigadores como Phaneuf *et al.* [97] también han empleado esta técnica y compararemos nuestros resultados con sus medidas.

Las secciones eficaces de captura y de pérdida electrónica de algunas colisiones ión- $\text{H}_2$  han sido determinadas por Schlachter *et al.* [98] y Graham *et al.* [99] empleando la misma técnica y el acelerador SuperHILAC. Después de la colisión, el estado de carga de los iones es analizado con un espectrómetro magnético; con ello, pueden medir captura simple, doble y pérdida electrónica, simultáneamente.

Hemos encontrado medidas de transferencia electrónica para la colisión  $\text{H}^+ + \text{H}_2$  determinadas por McClure [100]. Este autor empleó un aparato con una cámara conteniendo gas de hidrógeno disociado. La densidad total de átomos de H, tanto en forma de átomos libres de H como combinados en forma de moléculas de  $\text{H}_2$ , fue determinada a partir de medidas diferenciales de dispersión coulombiana, mientras que la densidad de moléculas de  $\text{H}_2$  se hallaba a partir de medidas de doble captura electrónica.

Finalmente, se han encontrado trabajos más antiguos de Williams *et al.* [101] y deHeer *et al.* [102] que también han sido incluidos en las comparaciones.

# Capítulo 5

## Colisiones ión átomo

Como se ha comentado en la Introducción, es muy importante complementar el análisis de los mecanismos con una verificación de la exactitud del método utilizado, comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales y con otros cálculos precisos. Esto nos permite a su vez, realizar un análisis sistemático y comparativo para proyectiles  $A^{q+}$  ( $q = 1, \dots, 8$ ) en colisión con los blancos H, H<sub>2</sub>, (este último blanco se presenta en el siguiente capítulo) de gran interés en el tratamiento de los plasmas de fusión nuclear. En este análisis, se ha empleado la distribución inicial *hidrogenoide* para determinar las secciones eficaces presentadas por ser la distribución más aproximada, dando los mejores resultados en el umbral de ionización. Todas las secciones vendrán dadas en unidades de  $10^{-16} \text{cm}^2$ , salvo que se indique lo contrario.

### 5.1 Comparación con otros resultados

En este apartado comparamos las secciones eficaces totales de ionización y captura en colisiones atómicas de iones desnudos  $A^{q+} + \text{H}(1s)$  para  $q = 1, 2, 3, 4, 6, 7$  y 8 con diferentes resultados teóricos y experimentos.

En las tablas **3.a** y **3.b** presentamos nuestros resultados CTMC de las secciones eficaces de ionización  $\sigma_i(v)$  y de captura  $\sigma_c(v)$  (en unidades de  $10^{-16} \text{cm}^2$ ) en función de la velocidad de colisión (en *u.a.*).

1.  $H^+ + H(1s)$ 

Las figuras 5.1a,b muestran las secciones eficaces de ionización  $\sigma_i$  y de captura  $\sigma_c$ , respectivamente, para esta colisión. Se han incluido resultados de Toshima [74], Harel *et al.* [17], Hardie y Olson [42], Cohen [61] y medidas experimentales de Shah *et al.* [80, 85]. En primer lugar, notamos que a baja  $v$  nuestros resultados así como los de Cohen, Harel *et al.* y Hardie y Olson son mayores que los experimentales; estas discrepancias disminuyen a alta velocidad. Para el proceso de captura electrónica encontramos pequeñas diferencias respecto a Cohen: éstas son debidas a nuestra mejor estadística, y hemos comprobado que nuestras probabilidades de captura están en mejor acuerdo con las suyas (oscilantes) que las propias secciones. El acuerdo que obtenemos con el experimento es bueno, excepto a bajas velocidades; ésto era de esperar ya que el método clásico no puede describir el proceso resonante de intercambio de carga:  $H^+ + H(1s) \rightarrow H(1s) + H^+$ .

2.  $He^{2+} + H(1s)$ 

En las figuras 5.2a,b mostramos  $\sigma_i(v)$  y  $\sigma_c(v)$ , respectivamente. Incluimos cálculos de diferentes autores: [74], [17], [42], [71, 72], [77] y [20] y datos experimentales de Shah *et al.* [80, 86]. Globalmente, se encuentra un mejor acuerdo con los resultados de otras teorías y con el experimento que en la colisión anterior tanto a baja como a alta  $v$ . De hecho, comprobamos que el método clásico funciona tanto mejor cuanto más elevada es la carga del proyectil.

3.  $Li^{3+} + H(1s)$ 

En la figura 5.3a comparamos  $\sigma_i(v)$  con los resultados de Toshima [74], Crothers *et al.* [94] y las medidas de [82]. El acuerdo de nuestras secciones con el experimento y con la teoría 2c-AOCC es mejor que en la fig. 5.2a. En la fig. 5.3b nuestros datos presentan una buena concordancia con los de Lüdde [37] y Toshima [74], también con el experimento, incluso a alta  $v$ . Curiosamente, los datos obtenidos aplicando el mismo método 2c-AOCC en las referencias de Toshima [74] y Bransden *et al.* [7], no están de acuerdo entre sí.

**Tabla 3a.** Colisiones ión átomo: secciones eficaces de ionización.

$v(u.a.)$	$H^+$	$He^{2+}$	$Li^{3+}$	$Be^{4+}$	$C^{6+}$	$N^{7+}$	$O^{8+}$
0.6	.263	.172	.139	.096	-	-	-
0.8	.584	.482	.381	.300	.176	.180	.163
1.0	1.293	1.661	1.500	1.347	1.097	.956	.823
2.0	1.463	4.858	8.977	13.142	21.674	25.506	29.204
3.0	.737	2.763	5.781	9.565	18.578	23.569	28.754
5.0	.242	.962	2.139	3.688	8.077	10.760	13.754
8.0	.102	.417	.911	1.583	3.526	4.779	6.175
10.0	.069	.285	.633	1.102	2.437	3.292	4.276
12.0	.046	.206	.451	.807	1.774	2.404	3.126
14.0	.036	.148	.335	.585	1.314	1.791	2.308
16.0	.025	.106	.247	.443	1.001	1.367	1.779

**Tabla 3b.** Colisiones ión átomo: secciones eficaces de captura.

$v(u.a.)$	$H^+$	$He^{2+}$	$Li^{3+}$	$Be^{4+}$	$C^{6+}$	$N^{7+}$	$O^{8+}$
0.6	4.870	13.054	20.925	29.195	-	-	-
0.8	4.629	12.713	20.537	28.742	45.189	53.430	61.365
1.0	3.065	4.213	16.865	24.426	39.837	47.669	55.418
2.0	.151	.745	1.807	3.278	7.459	10.185	13.250
3.0	.007	.047	.128	.247	.613	.866	1.619
5.0	-	-	.001	.003	.007	.013	.020

4.  $\text{Be}^{4+} + \text{H}(1s)$ 

En las figuras 5.4a,b mostramos la comparación entre nuestros resultados y los de otros métodos, ya que no se tienen datos experimentales. Se encuentra un acuerdo bastante bueno con los datos 2c-AOCC de [74] para ionización. A baja  $v$ , cerca del umbral, la mejora alcanzada al emplear una distribución *hidrogenoide* es clara si comparamos con los resultados CTMC de Schultz *et al.* [36], quienes han empleado una microcanónica. También para la captura tenemos muy buen acuerdo con los resultados de Lüdde *et al.* [37] y Wada *et al.* [91].

5.  $\text{C}^{6+} + \text{H}(1s)$ 

Solo hemos encontrado medidas de [79, 82] para ionización a  $400 \text{ keV}/amu$ , y la comparación en la fig. 5.5a es satisfactoria, así como con los cálculos de Toshima [74]. Sin embargo, los resultados 2-AOCC de Ryufuku [112] y los de Crothers [95] no comparan bien con demás representados, empeorando cerca del umbral. En cuanto a la captura, se obtiene un buen acuerdo tanto con el experimento como con los cálculos CDW de Gravielle *et al.* [92]. Se observan algunas diferencias entre los resultados de Fritsch [6] y Toshima [74], aunque el método empleado es el mismo.

6.  $\text{N}^{7+} + \text{H}(1s)$ 

En las figuras 5.6a,b mostramos resultados para el proyectil  $\text{N}^{7+}$ . No hemos hallado resultados experimentales y solo resultados de cálculos 2c-AOCC de Toshima [74] que comparan muy bien con los nuestros.

7.  $\text{O}^{8+} + \text{H}(1s)$ 

Finalmente, a partir de las figuras 5.7a,b podemos concluir que el acuerdo con los datos teóricos de Toshima [74] es, en general, muy bueno para todas las colisiones atómicas estudiadas. Hemos incluido también datos ‘recomendados’ en el compendio de Janev *et al.* [20], y tanto para ionización como para captura el acuerdo es aceptable.

Como la comparación de secciones eficaces no excluye acuerdos fortuitos debidos a efectos de compensación, hemos comparado también probabilidades y secciones

parciales. En las figuras 5.8a,b,c,d hemos representado las funciones de opacidad  $bP(b)$  para dos proyectiles:  $H^+$  (6.8a,b),  $He^{2+}$  (6.8c,d) para  $v = 1u.a.$  (6.8a,c) y  $v = 2u.a.$  (6.8b,d) para captura (mayor a  $v = 1u.a.$  y menor a  $v = 2u.a.$ ) e ionización. Para  $H^+$  se han comparado estos datos con los cálculos CTMC de Eichenauer *et al.* [60], que han empleado la función de Wigner para describir la distribución inicial en el espacio de fases, y cálculos MOCC de Harel *et al.* [17]; de estos autores también hemos encontrado datos para el ión  $He^{2+}$ . Vemos que hay un mejor acuerdo con los datos de la referencia [60], aunque la comparación con los semiclásicos también es buena. Como se ha mencionado anteriormente, las pequeñas discrepancias con las probabilidades MOCC a  $v = 1u.a.$  son debidas al fallo del método clásico a la hora de describir la captura resonante  $H+H^+ \rightarrow H^++H$ , que conduce a una subestimación de la sección eficaz.

A continuación se presentan en la tabla 4 nuestras secciones de captura parcial a niveles  $n$  para una selección de iones,  $He^{2+}$ ,  $Li^{3+}$ ,  $C^{6+}$  y  $O^{8+}$ , comparadas con los resultados MOCC de Harel *et al.* [76]. En el cálculo clásico hemos tomado  $n_{max} = 13$  mientras que en el cálculo MOCC, la base solo se extiende hasta  $n_{max} = 6$ ; esta es una de las causas que producen la discrepancia existente en las secciones parciales, ya que las totales son similares.

**Tabla 4.** Secciones CTMC de captura parcial para algunas colisiones  $A^{q+} + H$  comparadas con las resultantes de un cálculo MOCC (en  $10^{-16} \text{ cm}^2$ .)<sup>4</sup>

	$He^{2+}$		$Li^{3+}$		$C^{6+}$		$O^{8+}$	
$n$	CTMC	MOCC	CTMC	MOCC	CTMC	MOCC	CTMC	MOCC
1	.63	.15	-	-	-	-	-	-
2	5.32	7.97	4.46	6.07	-	-	-	-
3	2.02	1.92	6.9	8.55	3.86	3.55	-	-
4	.69	.68	2.8	2.27	10.21	18.8	5.95	7.53
5	-	-	-	-	11.14	12.3	12.01	23.9
6	-	-	-	-	7.09	5.42	13.78	19.56
$\sigma_c$	9.49	10.7	16.86	18.1	39.84	40.1	55.4	58.8

<sup>4</sup>Denotamos con ‘-’ resultados para secciones menores que  $10^{-19} \text{ cm}^2$ , por lo que no se incluyen.

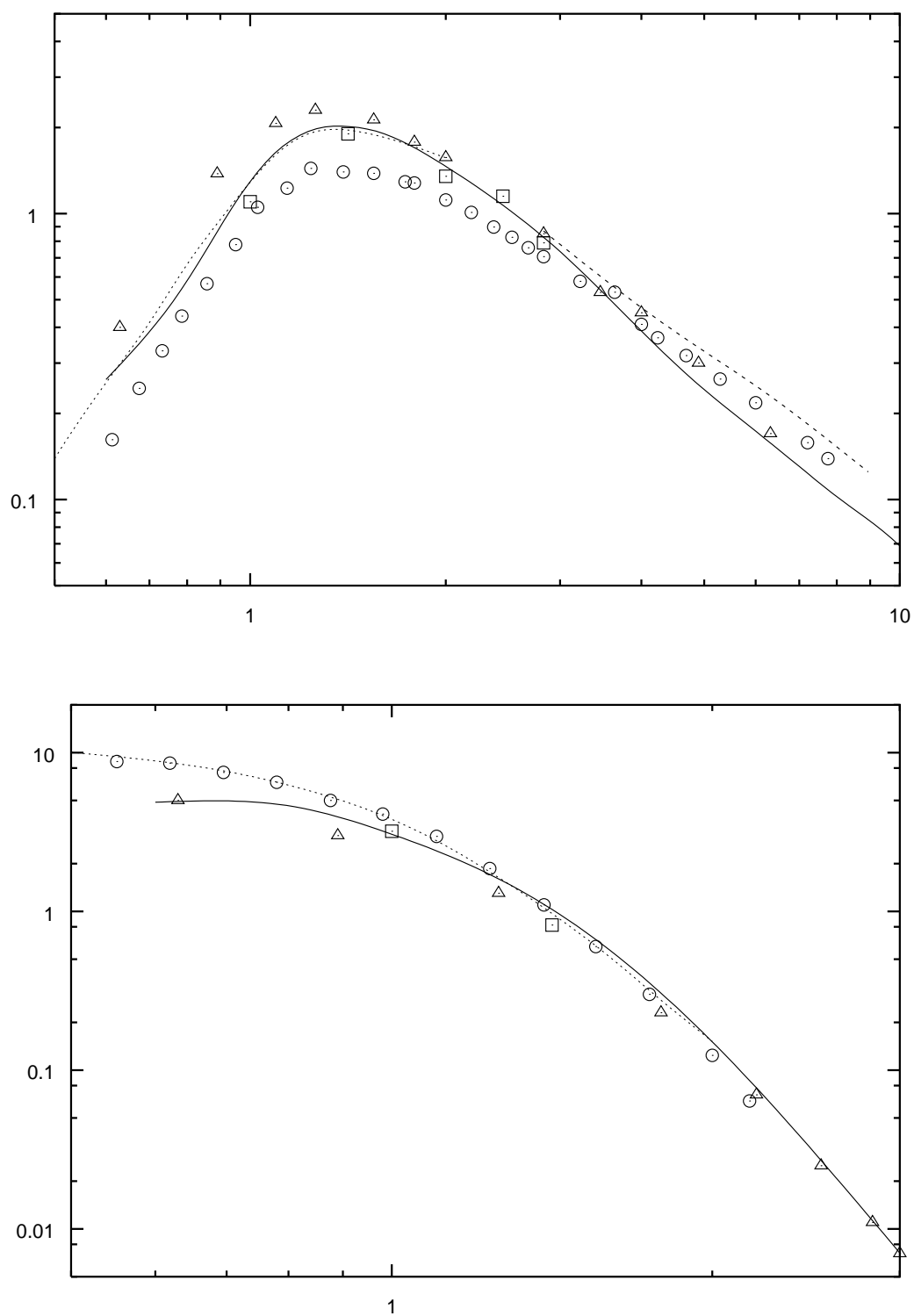


Figura 5.1: Secciones eficaces para la colisión  $H^+ + H$ : CTMC (—), [74] (---), [17] (- - -), [42] ( $\square$ ), [61] ( $\triangle$ ) de *ionización* (arriba) Shah *et al.* [87] ( $\odot$ ) y *captura* (abajo) McClure [100] ( $\odot$ ).



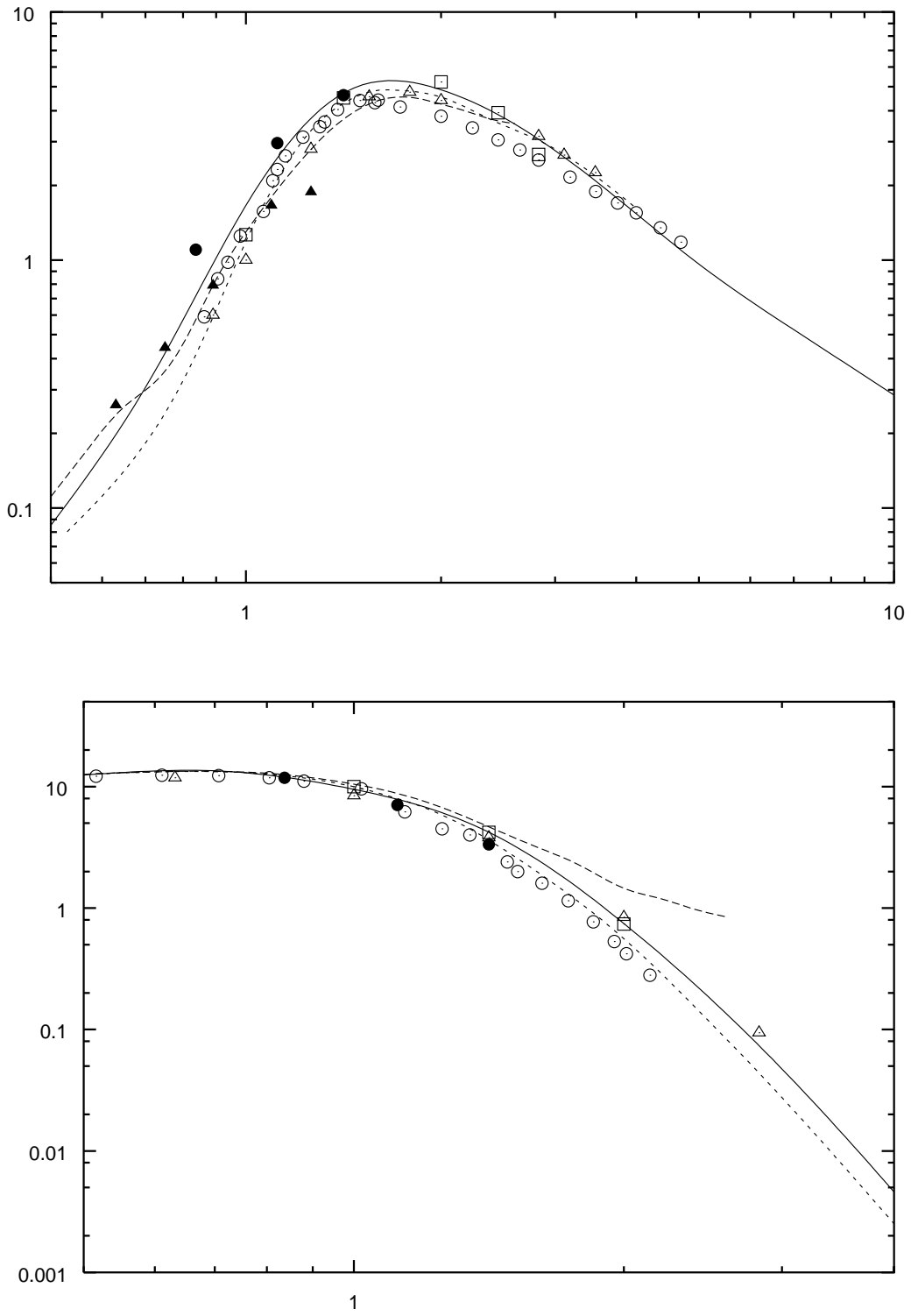


Figura 5.2: Secciones eficaces para la colisión  $\text{He}^{2+} + \text{H}$ : CTMC (—), [74] (---), [17, 5](- - -), [42] ( $\square$ ), [71, 72] ( $\bullet$ ), Shah *et al.* [80, 86, 87] ( $\odot$ ) de *ionización* (arriba) [77] ( $\triangle$ ) y [20] (triángulo negro); y *captura* (abajo) [7] ( $\triangle$ ).

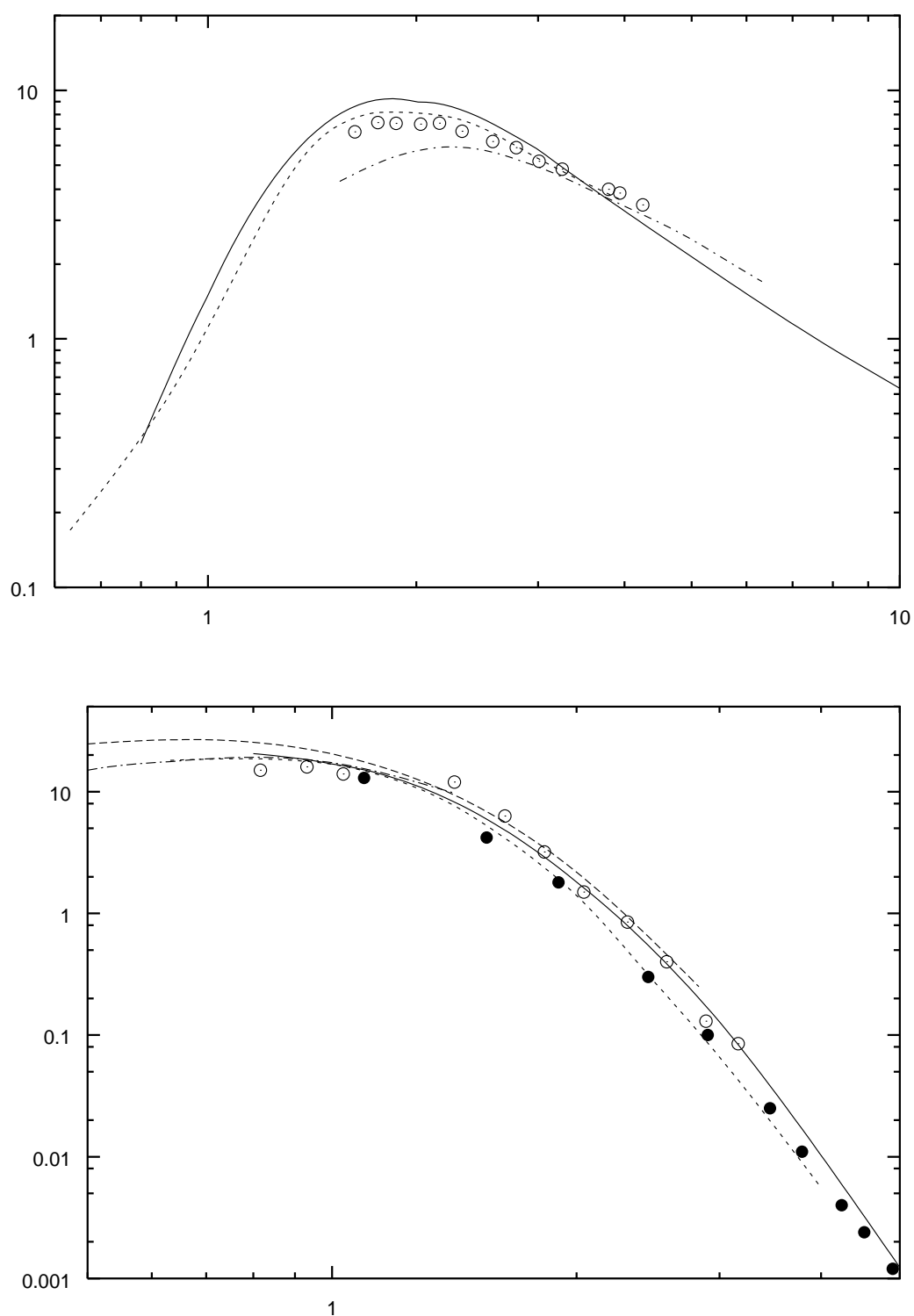


Figura 5.3: Secciones eficaces para la colisión  $\text{Li}^{3+} + \text{H}$ : CTMC (—), [74] (---), Shah *et al.* [78, 83] ( $\odot$ ) de *ionización* (arriba) [94] (- · - · -); y *captura* (abajo) [92] ( $\bullet$ ), [37] (- · - · -) y [7] (----)

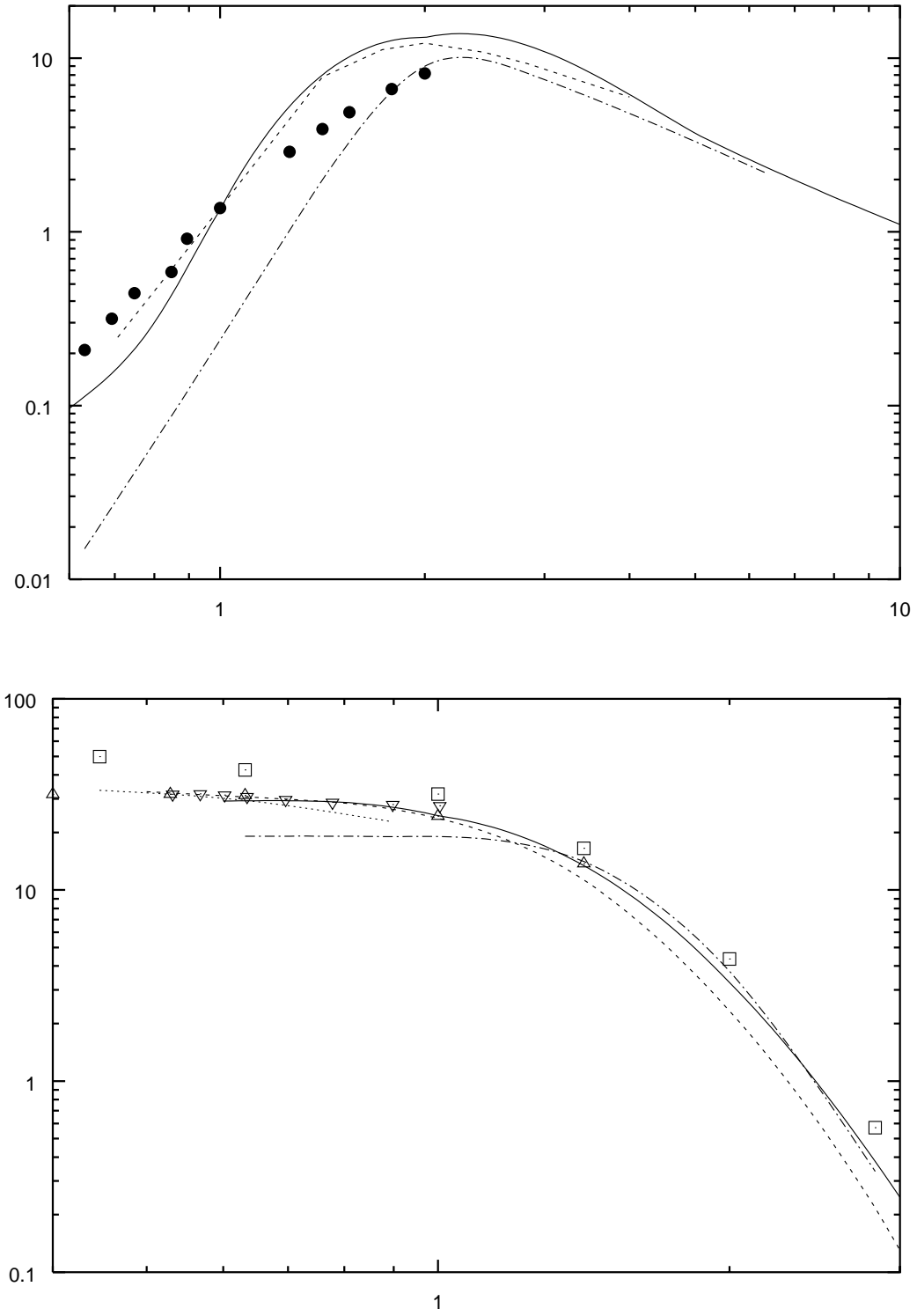


Figura 5.4: Secciones eficaces para la colisión  $\text{Be}^{4+} + \text{H}$ : CTMC (—), [74] (---), [36] (- · - · -) de *ionización* (arriba) Krstic (●); y *captura* (abajo) [6] (···), [7] (□), [37] (△) y [91] (▽).

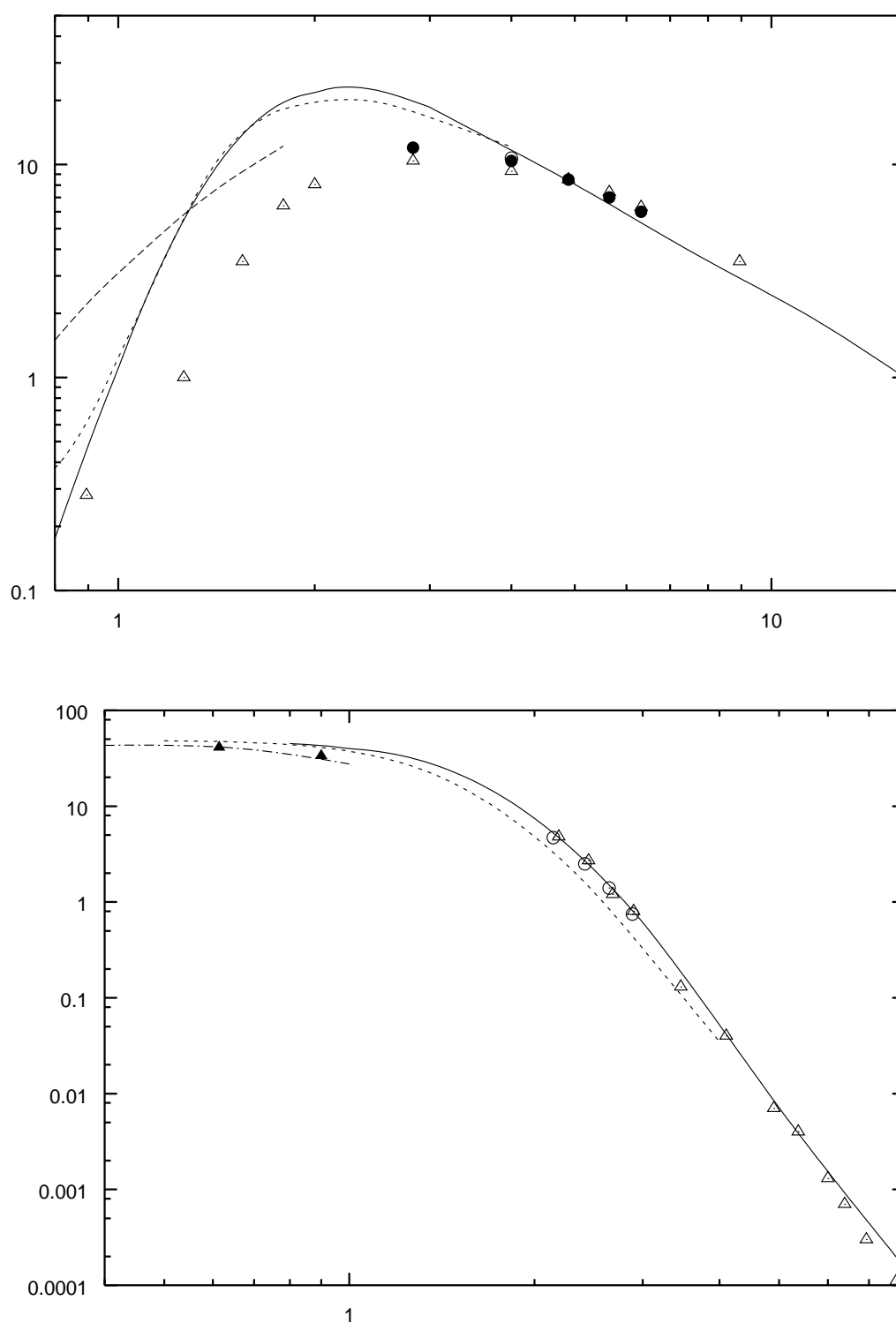


Figura 5.5: Secciones eficaces para la colisión  $C^{6+}+H$ : CTMC (—), [74] (---), Shah *et al.* [79, 82] (⊙) de *ionización* (arriba) [20] (- - -), [95] (●), [112] (△); y *captura* (abajo) [6] (- · - · -), [92] (△) y [97] (triángulo negro).

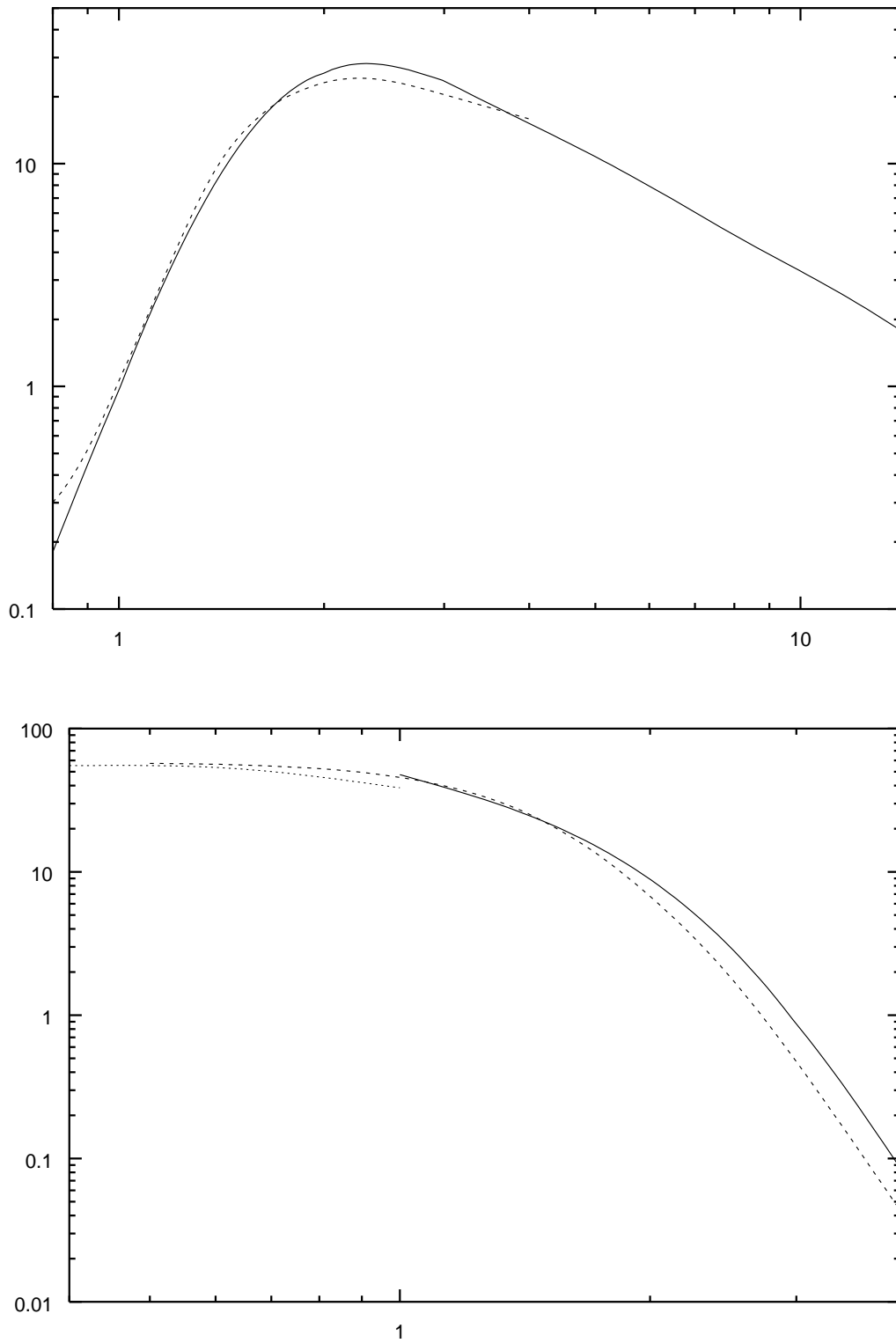


Figura 5.6: Secciones eficaces para la colisión  $N^{7+}+H$ : CTMC (—), [74] (---) de ionización (arriba); y captura (abajo) [6] ( $\cdots$ )

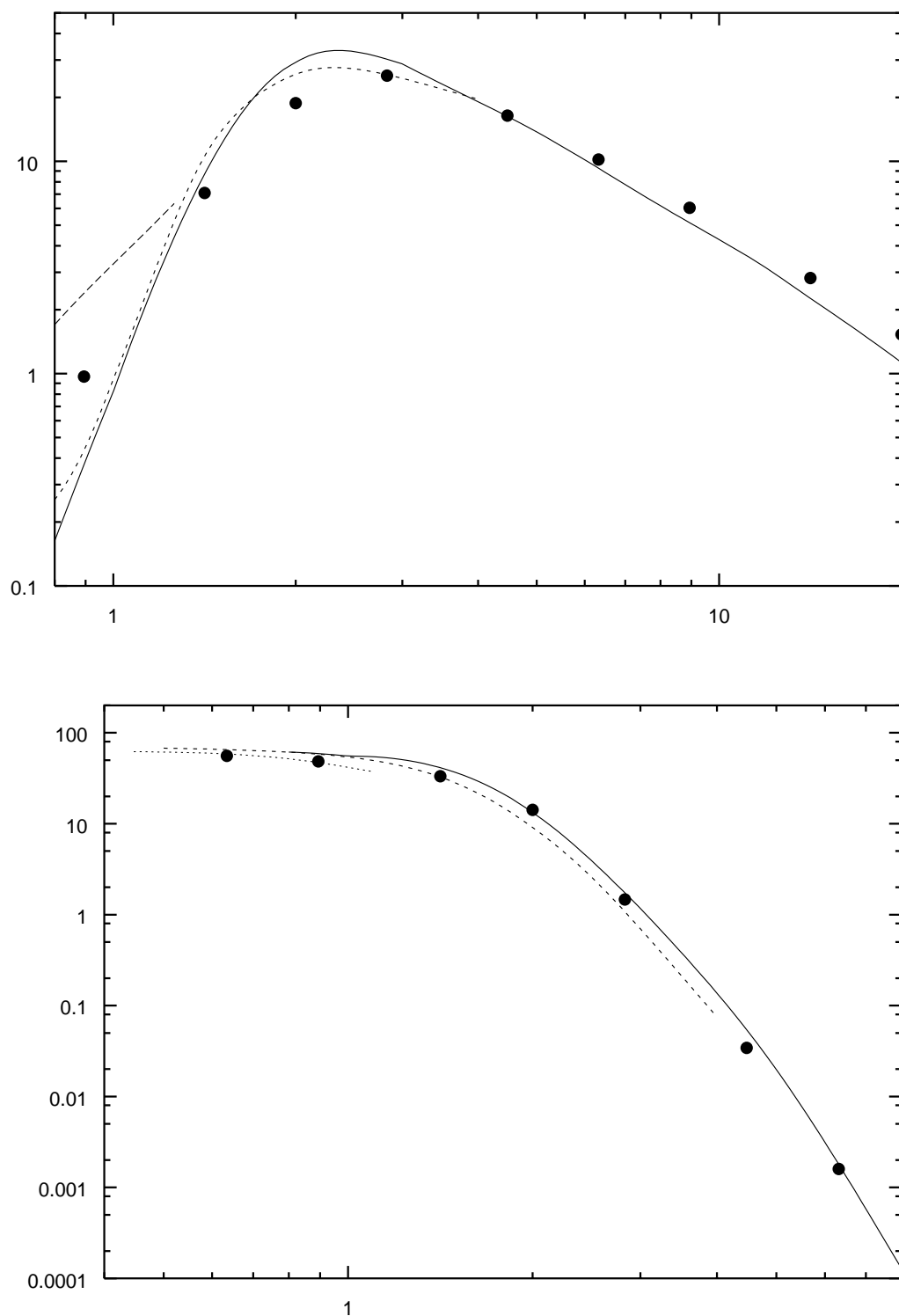


Figura 5.7: Secciones eficaces para la colisión  $O^{8+}+H$ : CTMC (—), [74] (---), datos recomendados (●) de *ionización* (arriba) [20] (- - -); y *captura* (abajo) [6] (···).

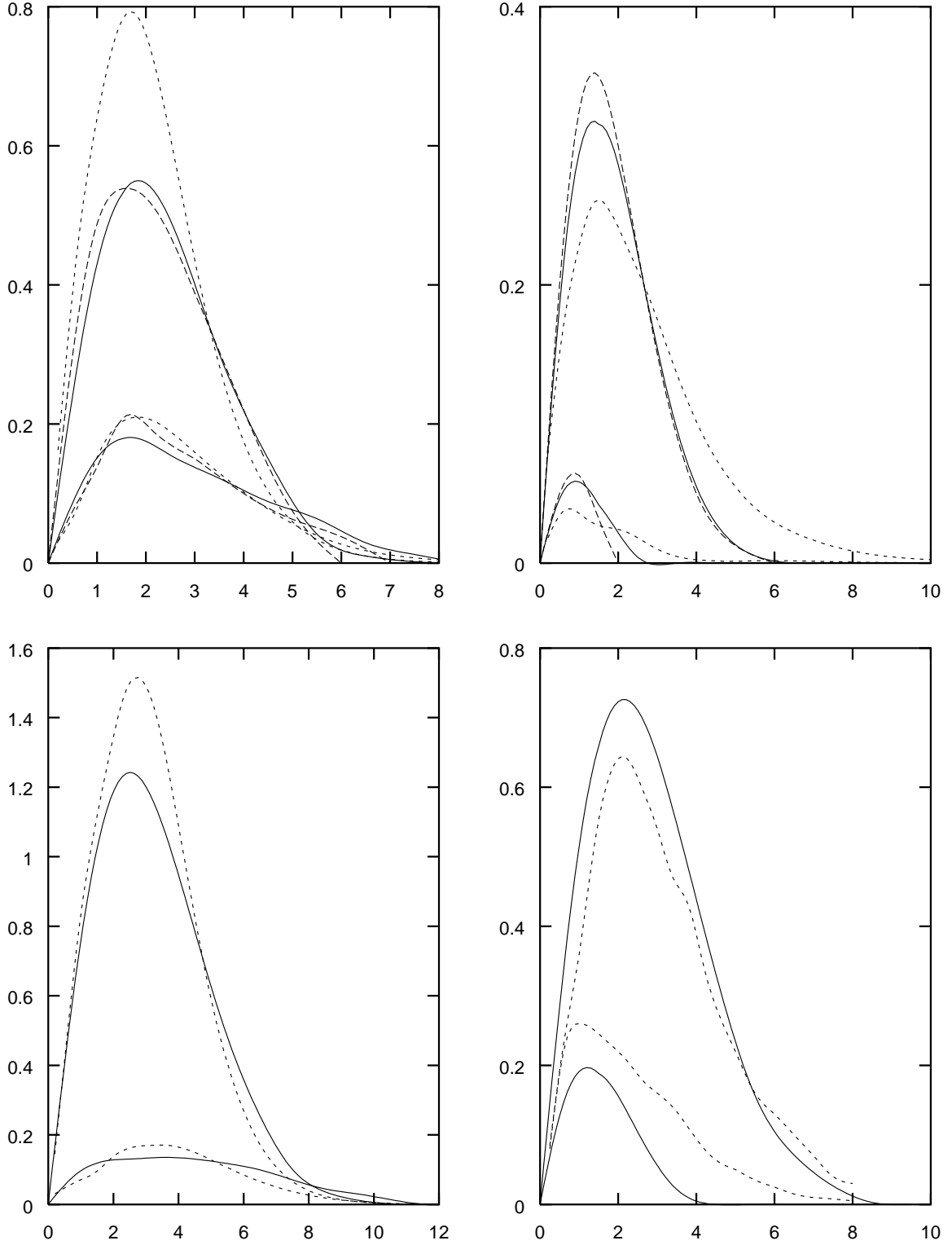


Figura 5.8: Funciones de opacidad  $bP(b)$  frente a  $b$  de las colisiones  $H^+ + H$  (arriba) y  $He^{2+} + H$  (abajo) para  $v = 1 u.a.$  (derecha) y  $v = 2 u.a.$  (izquierda): (—) este trabajo, (- - -) cálculo MOCC [17] y solo para  $H^+$  (- - -) cálculo CTMC con una función de Wigner como distribución inicial [60].

## 5.2 Leyes de escala

A continuación, presentamos un estudio comparativo de los resultados basándonos en unas leyes de escala empíricas deducidas en esta tesis. Este estudio nos permite extender nuestro análisis de mecanismos, mostrado en capítulos anteriores, a proyectiles distintos del  $\text{He}^{2+}$ .

### 5.2.1 Ionización

★ En primer lugar, consideremos las secciones eficaces  $\sigma_i$  y posteriormente analicemos las probabilidades  $P(b)$  correspondientes. Análogamente al caso de proyectiles de  $\text{He}^{2+}$ , vemos que el uso de la distribución inicial hidrogenoide permite reproducir con bastante exactitud el umbral de la sección de ionización mejorando sensiblemente el comportamiento del método CTMC a bajas velocidades. Asimismo, mejora el comportamiento a altas energías: en efecto, hemos comprobado que nuestro método CTMC, no presenta la conocida limitación (Cohen [61], Bransden y McDowell [4]) de la habitual distribución microcanónica, que muestra un decrecimiento  $E^{-1}$  de la sección eficaz de ionización a alta  $v$ ; es más, hemos encontrado que para  $v \geq 5u.a.$  nuestros datos concuerdan con el límite de Bethe para la aproximación de Born que implica  $\sigma_i \propto \ln E/E$  (Mott y Massey [104], Willis *et al.* [103]):

$$\sigma_i^{Bethe}(v) = \mathcal{A} \left[ \ln \mathcal{C}^{1/2} + \ln(v/\bar{v}) \right] / (\bar{v}v)^2 \quad (5.2.1)$$

con  $\mathcal{C} = 84.241$  (Willis *et al.* [103]) y  $\bar{v} = 1u.a.$ , la velocidad orbital promedio del electrón en el estado inicial.

Hemos calculado a partir de nuestros datos para el proyectil  $\text{H}^+$  ( $q = 1$ ) el valor de  $\mathcal{A} = 1.46 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Para otras cargas de proyectil hemos encontrado un valor cuasi-constante del cociente  $\mathcal{A}(q)/(q)$ , de acuerdo con Gillespie [105]:

$$\begin{aligned} q = 2 & \longrightarrow \mathcal{A}/4 = 1.52 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ q = 3 & \longrightarrow \mathcal{A}/9 = 1.51 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ q = 4 & \longrightarrow \mathcal{A}/16 = 1.49 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ q = 6 & \longrightarrow \mathcal{A}/36 = 1.47 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ q = 7 & \longrightarrow \mathcal{A}/49 = 1.46 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ q = 8 & \longrightarrow \mathcal{A}/64 = 1.45 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \end{aligned}$$



En la tabla 5 se muestra la comparación entre las secciones calculadas  $\sigma_i = \sigma_i^{teo}$  y las obtenidas a partir de la ecuación (5.2.1),  $\sigma_i^{Bethe}$ , para  $v = 5, 8, 10$  y  $16 u.a.$ . En el caso del  $H^+$ , también se muestra el resultado obtenido al suponer  $\sigma_i \propto E^{-1}$ ; para ello, hemos determinado las secciones esperadas según el límite clásico a partir de la calculada a  $v = 5 u.a.$  mediante la relación:  $\sigma_v^{E^{-1}} = (E_{v=5}/E_v) \sigma_{v=5}^{teo} = (25/v^2) \sigma_{v=5}^{teo}$ . Si las comparamos, se comprueba que  $\sigma_i^{teo}$  reproduce mejor el límite Bethe-Born  $\sigma_i^{Bethe}$  que  $\sigma_i^{E^{-1}}$ . Puede decirse entonces que  $\sigma_i^{teo} \sim \sigma_i^{Bethe}$  aunque el acuerdo empeora a medida que aumenta  $q$ , debido probablemente a que  $\mathcal{A}$  ha sido ajustada a las secciones para el proyectil  $H^+$ , para el que nuestros resultados son menos exactos.

**Tabla 5.** Secciones eficaces de ionización comparadas: cálculo CTMC  $\sigma_i^{teo}$  y ajustadas por la ecuación (5.2.1),  $\sigma_i^{Bethe}$

	$H^+$			$He^{2+}$		$Li^{3+}$	
$v(a.u.)$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{E^{-1}}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$
5.0	.242	.223	-	.962	.893	2.139	2.010
8.0	.102	.099	.094	.417	.392	.911	.885
10.0	.069	.066	.061	.285	.264	.633	.594
16.0	.025	.028	.023	.106	.114	.247	.256

	$Be^{4+}$		$C^{6+}$		$N^{7+}$		$O^{8+}$	
$v(a.u.)$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$
5.0	3.688	3.574	8.077	8.042	10.760	10.9455	13.754	14.236
8.0	1.583	1.567	3.526	3.527	4.779	4.800	6.175	6.270
10.0	1.102	1.056	2.437	2.376	3.292	3.234	4.276	4.223
16.0	.443	.455	1.001	1.025	1.367	1.395	1.779	1.822

Seguidamente, hemos estudiado cómo escalan las probabilidades de ionización, a partir de los resultados de las colisiones atómicas consideradas  $A^{q+} + H$ . Esto

es sencillo a velocidades altas y, por brevedad, solo mostramos este análisis para una velocidad de colisión suficientemente alta,  $v = 8u.a.$ . Hemos definido unas probabilidades empíricamente modificadas, de la forma:

$$P' = \frac{P}{q} \quad , \quad b' = \frac{b}{\sqrt{q}} \quad (5.2.2)$$

Puede observarse en la figura 5.9 que para todos los proyectiles considerados ( $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Be^{4+}$ ,  $C^{6+}$  y  $O^{8+}$ ), los valores de  $P'(b')$  coinciden. Se obtiene entonces,

$$\sigma_i(q, v) = \int db \, b \, P(b, v) = q^2 \int db' \, b' \, P(b', v) = q^2 \sigma_i(1, v) \quad (5.2.3)$$

que es la conocida ley de escala de Born. De forma cualitativa, esto implica que la descripción de los mecanismos de ionización del capítulo 3. se extiende a otros proyectiles, aumentando (como  $q$ ) el número relativo de partículas ionizadas para trayectorias nucleares con parámetros de impacto que aumentan como  $q^{1/2}$ . Un estudio detallado del origen de estas escalas está fuera de los límites de la presente tesis.

★ El comportamiento de las secciones eficaces y las probabilidades a baja  $v$  es bien diferente al anterior. En la figura 5.10 se ha representado  $P(b)$  a  $v = 1u.a.$  para los mismos proyectiles de la fig. 5.9. En este caso, no hemos hallado ninguna relación para las probabilidades ni para las funciones de opacidad entre las distintas cargas y el  $H^+$ , por lo que tampoco se ha encontrado ninguna ley de escala sencilla para  $P(b)$  a bajas velocidades. Este resultado está en consonancia con la mayor complejidad del mecanismo de ionización a bajas  $v$  estudiado en el capítulo 3 por lo que cabe esperar que cada uno de los mecanismos (*punto de silla*, choques violentos con los núcleos) escale de un modo distinto. Es decir, aunque los mecanismos de ionización para distintas  $q$  sean similares, no hay una ley de escala para las probabilidades que permita pasar de un proyectil a otro.

★ A continuación presentamos un ajuste analítico de nuestras secciones calculadas que permite reflejar las conclusiones anteriores, y ser utilizadas en el tratamiento del equilibrio de impurezas en los plasmas de fusión. Hemos escalado todas las secciones eficaces de ionización de iones desnudos a la del  $H^+$ :

$$\sigma_i^{escal}(q, v) = \sigma_i(1, v) \cdot q^{2 \cdot \beta(v, q)} \quad (5.2.4)$$

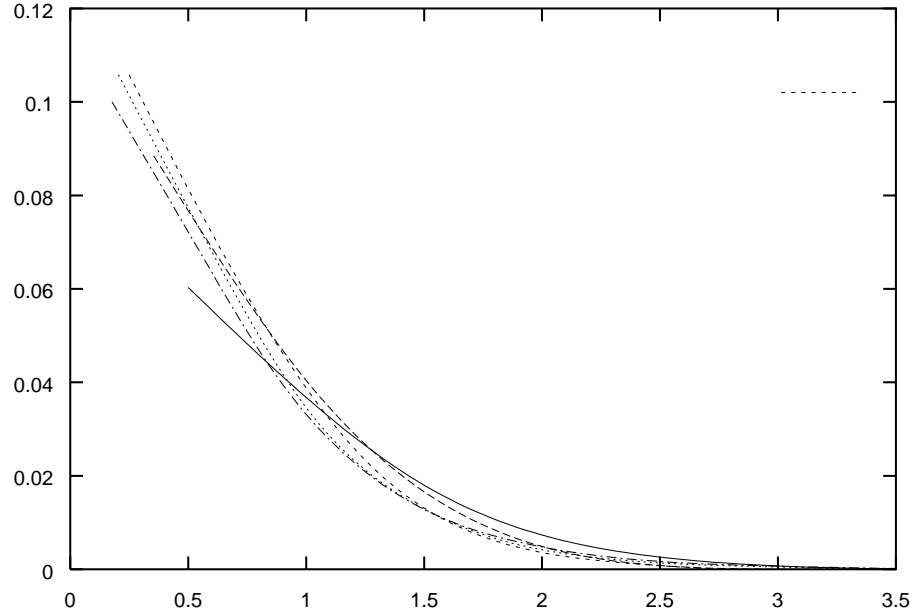


Figura 5.9: Probabilidades de ionización modificadas  $P'(b')$  (ec.(5.2.2)) frente a  $b'$  a  $v = 8u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P'_{H+}$ , (---)  $P'_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P'_{Be^{4+}}$ , ( $\cdots$ )  $P'_{C^{6+}}$  y (- · -)  $P'_{O^{8+}}$ .

donde  $\beta(v, q) = 1 - e^{-1.4 (v-0.76-0.04q)}$  es una función de corte en la región asintótica, de esta forma, tenemos:

$$\sigma_i^{escal}(q, v) = \sigma_i(1, v) \cdot q^2 [1 - e^{-1.4 (v-0.76-0.04q)}] \quad (5.2.5)$$

La exponencial tiende a cero cuando  $v$  aumenta, obteniéndose en el límite el comportamiento que predice la aproximación de Born [105]. Otros estudios teóricos han sugerido ajustes similares que proporcionaban una descripción razonable de los datos experimentales [80, 105, 108] pero nuestro ajuste es más sencillo (y con menor dispersión) debido a la utilización del mismo método de cálculo de  $\sigma_i$ , en todos los casos. En las figuras 5.11a,b, 5.12a,b y 5.13a,b se muestra la comparación entre  $\sigma_i$  y  $\sigma_i^{escal}$  (en  $10^{-16} \text{ cm}^2$ ), obtenidas a partir de la ecuación (5.2.5) para los iones desnudos:  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{4+}$ ,  $\text{C}^{6+}$ ,  $\text{N}^{7+}$  y  $\text{O}^{8+}$ , respectivamente. La bondad del ajuste puede observarse en dichas figuras.

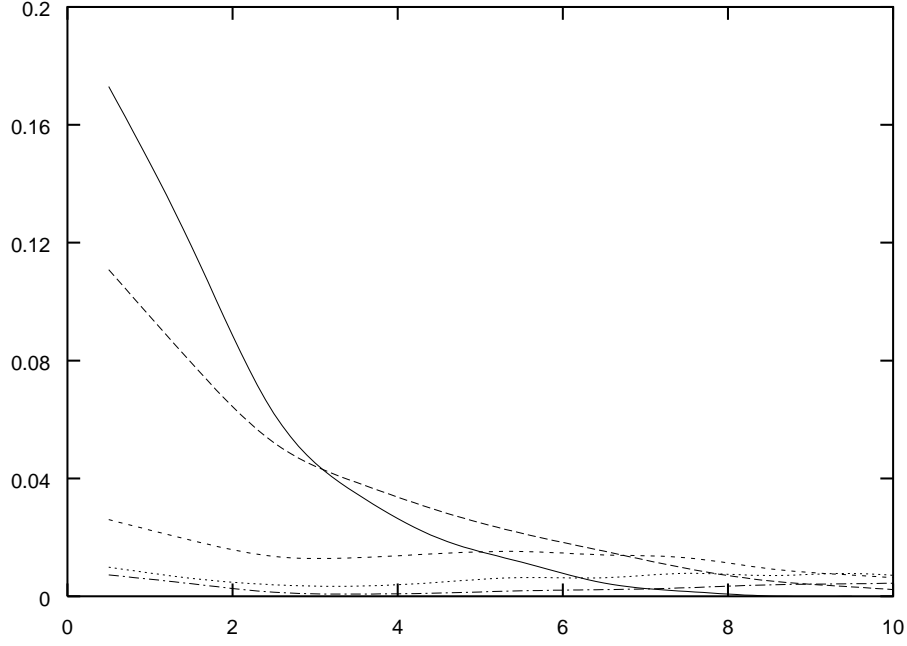


Figura 5.10: Probabilidades  $P(b)$  de ionización frente a  $b$  a  $v = 1 u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P_{H^+}$ , (---)  $P_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P_{Be^{4+}}$ , ( $\cdot \cdot \cdot$ )  $P_{C^{6+}}$  y ( $-\cdot-$ )  $P_{O^{8+}}$

### 5.2.2 Captura

Las secciones eficaces se muestran en la tabla **3b** para velocidades de colisión  $0.5 \leq v \leq 5 u.a.$ . En estudios de leyes de escala para este proceso se han encontrado diferentes fórmulas dependiendo del régimen de energía considerado; ver Janev *et al.* [108], que presentan un análisis general de distintas leyes según los métodos teóricos aplicados. Las leyes de escala paramétricas presuponen que el proceso de captura de un electrón está dominado por un único mecanismo físico que depende de  $q$  y  $v$ . El ajuste empírico que proponemos es:

$$\sigma_c^{escal}(q, v) = \sigma_c(1, v') \cdot q^{1.15} \quad (5.2.6)$$

con  $v' = vq^{0.175}$  que predice una dependencia cuasilinear en  $q$ , como ocurre en el rango de bajas energías [108]. Esta escala es sólo ligeramente distinta a la dada por [110, 111, 112], que es  $q^{1.07}$ . En cambio, no obtenemos la escala en  $q^3$  para velocidades intermedias referenciada en [108]. Nuestra escala en  $v$  es muy similar a la propuesta por otros autores, Ryufuku [110] and Ryufuku *et al.* [111, 112], dada por  $vq^{1/4}$ , y obtenida empleando la aproximación unitarizada de ondas distorsionadas (UDW). En las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se muestran las secciones eficaces calculadas

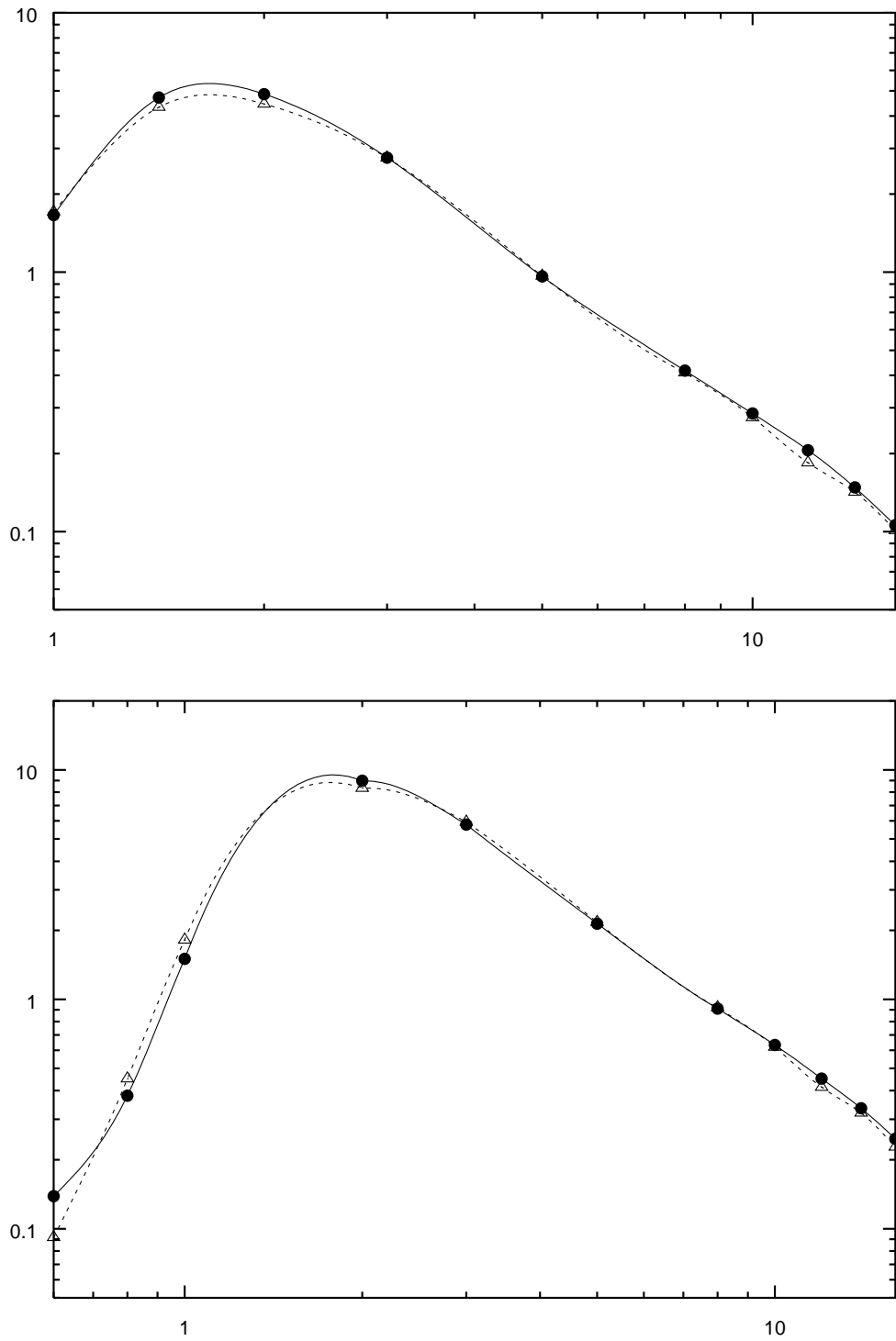


Figura 5.11: Secciones efices de ionización comparadas: calculadas (—) y escaladas a  $\text{H}^+$  empleando la relación (5.2.5) (---) para los proyectiles  $\text{He}^{2+}$  (arriba) y  $\text{Li}^{3+}$  (abajo) en colisión con H.

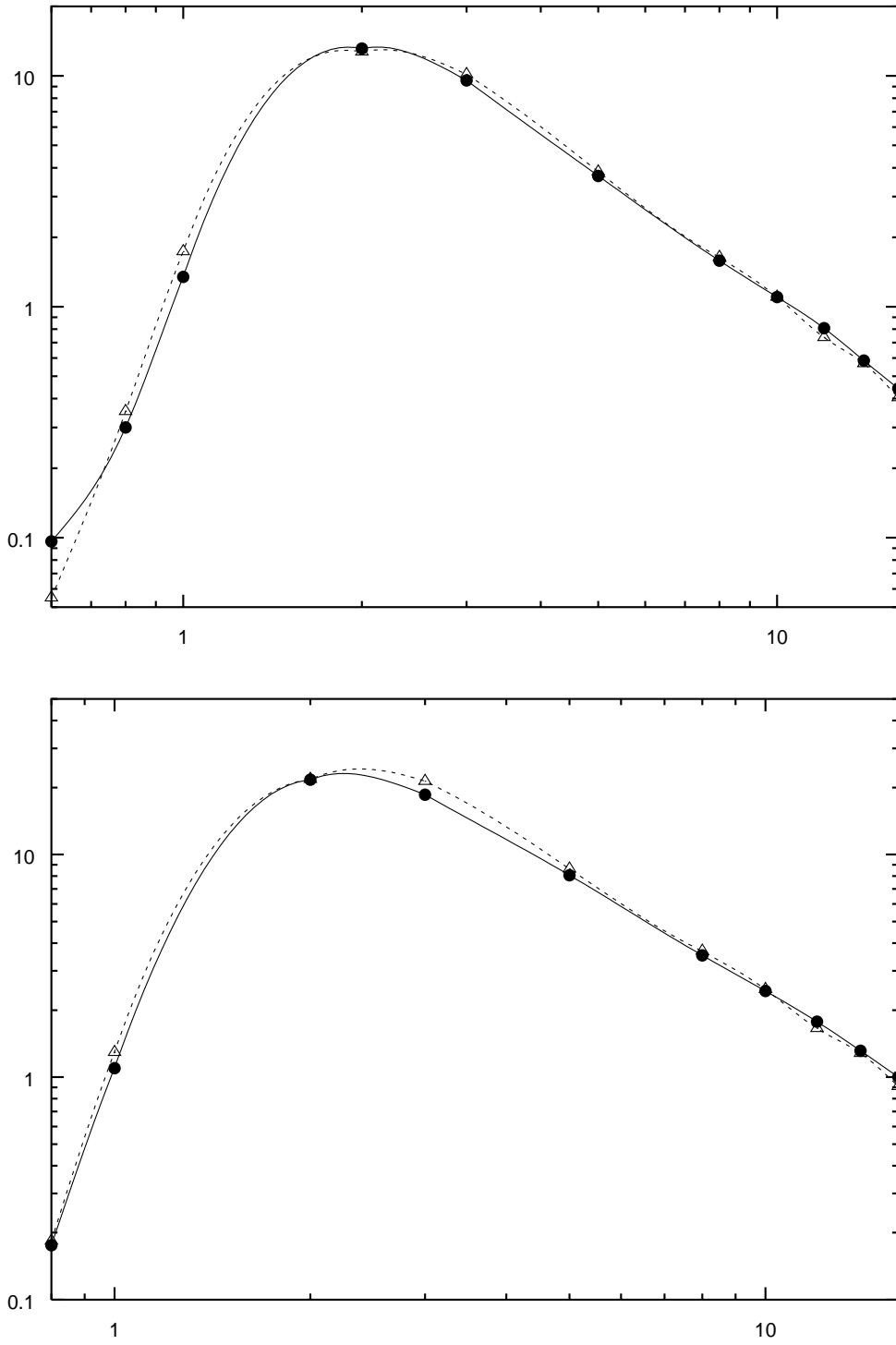


Figura 5.12: Secciones efices de ionización comparadas: calculadas (—) y escaladas a  $\text{H}^+$  empleando la relación (5.2.5) (---) para los proyectiles  $\text{Be}^{4+}$  (arriba) y  $\text{C}^{6+}$  (abajo) en colisión con H.

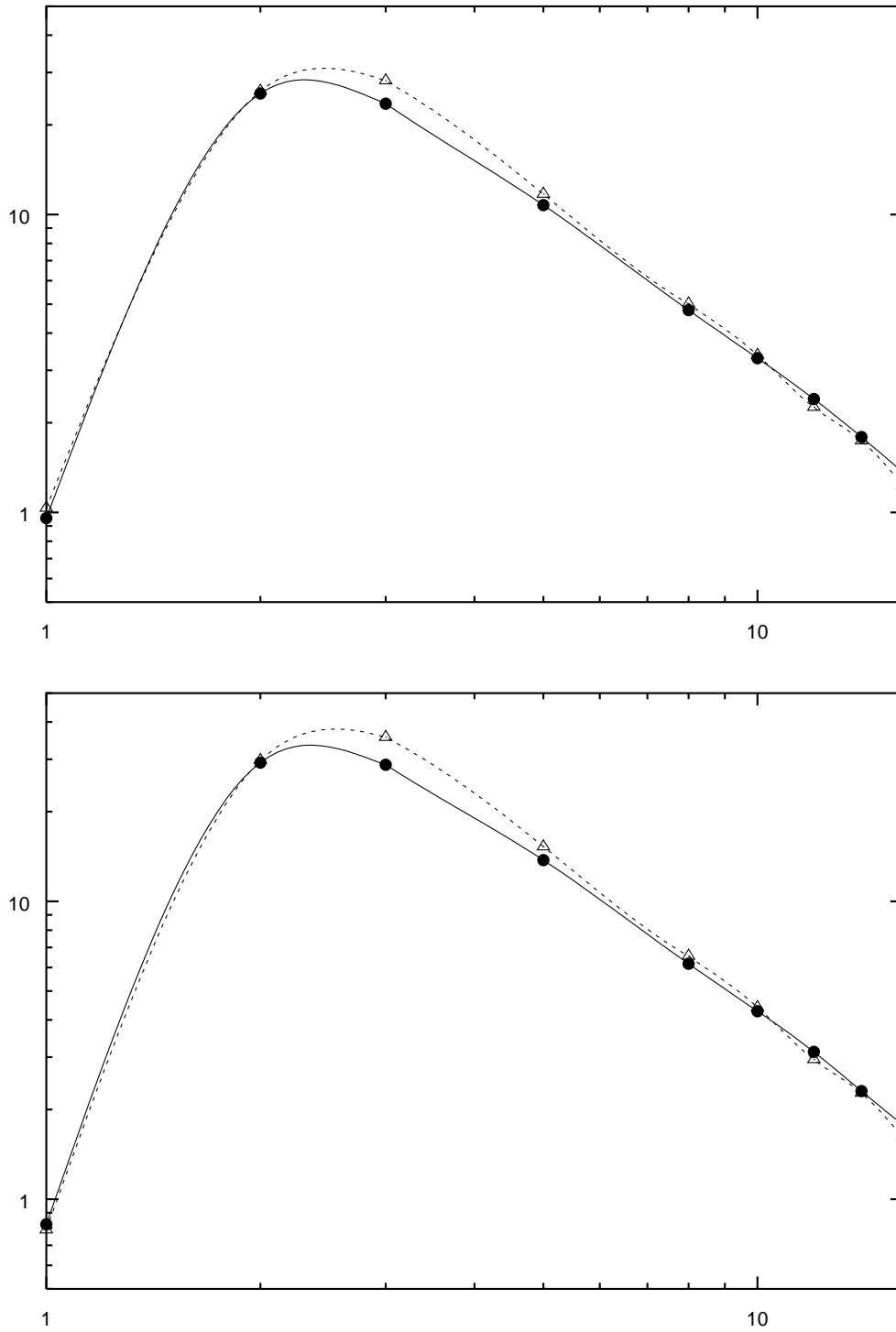


Figura 5.13: Secciones efices de ionización comparadas: calculadas (—) y escaladas a  $H^+$  empleando la relación (5.2.5) (---) para los proyectiles  $N^{7+}$  (arriba) y  $O^{8+}$  (abajo) en colisión con H.

comparadas con las escaladas (en  $10^{-16} \text{ cm}^2$ ) a las del  $\text{H}^+$  empleando la ec. (5.2.6). La bondad del ajuste queda reflejada en las figuras 5.14-16.

## 5.3 Aplicación a iones vestidos

### 5.3.1 Ionización

En el capítulo 3 analizamos los mecanismos de ionización: para todas las velocidades, se encontró un mecanismo que llamamos de tipo ‘explosivo’, en el que el electrón se desliga de ambos núcleos, en muy poco tiempo, debido al empuje del proyectil, y abandona el blanco con un movimiento cuasiuniforme. A baja velocidad el proceso es peculiar, debido al mecanismo de *punto de silla*, en el cual el electrón es atrapado por el campo combinado de ambos núcleos en un entorno del centro de fuerzas nuclear. En el proceso de captura, se encuentra que el electrón simplemente pasa de tener un movimiento ligado alrededor del blanco a tenerlo alrededor del proyectil. Puede decirse que todos estos mecanismos dependen principalmente de una magnitud relevante, la carga iónica neta  $q$ . Hasta un cierto punto, cabe entonces esperar que nuestros datos se apliquen a proyectiles con ‘cores’ o capas internas (iones ‘vestidos’). Ello nos permitirá extraer conclusiones sobre posibles efectos de apantallamiento, entre otros.

En este apartado se va a investigar si los datos experimentales de Shah *et al.* [81, 83, 84] para colisiones de iones vestidos con H presentan secciones eficaces parecidas a las resultantes de la colisión de iones desnudos y de misma carga. En las figuras 5.17a,b y 5.18a,b se muestran secciones eficaces de ionización para  $\text{A}^+$ ,  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{A}^{3+}$  y  $\text{A}^{4+}$  ( $\text{A}$ = núcleos de H, He, Li, C, N y O). Puede observarse que, en general, para  $v_{\text{max}} \leq v \leq 4a.u.$  nuestros resultados presentan un buen acuerdo con las correspondientes medidas experimentales, independientemente de la carga del proyectil, lo que supone que las secciones eficaces de ionización para distintos iones de igual carga son muy similares y que  $\sigma_i$  depende únicamente de  $q$  a partir de su máximo. Como ejemplo, en la fig. 5.17b, las secciones experimentales para  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{N}^{2+}$  y  $\text{O}^{2+}$  presentan aproximadamente el mismo valor numérico después del máximo. Esto es muy útil para colisiones en las que no hay resultados experimentales, tales como las de Berilio. En la figura 5.18b mostramos nuestros



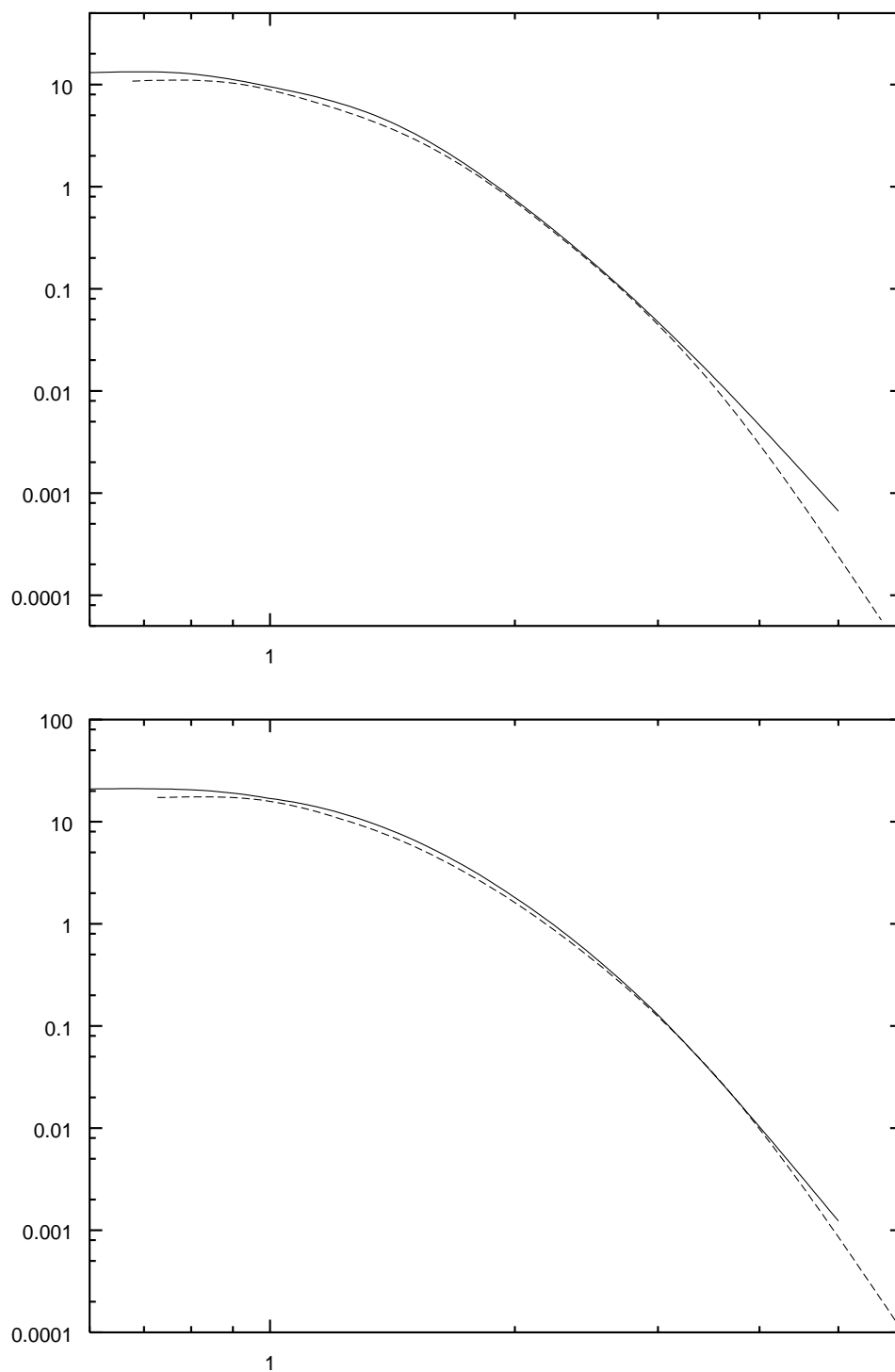


Figura 5.14: Secciones eficaces de captura comparadas: calculadas (—) y escaladas a H<sup>+</sup> empleando la relación (5.2.6) para proyectiles de He<sup>2+</sup> (arriba) y Li<sup>3+</sup> (abajo) en colisión con H.

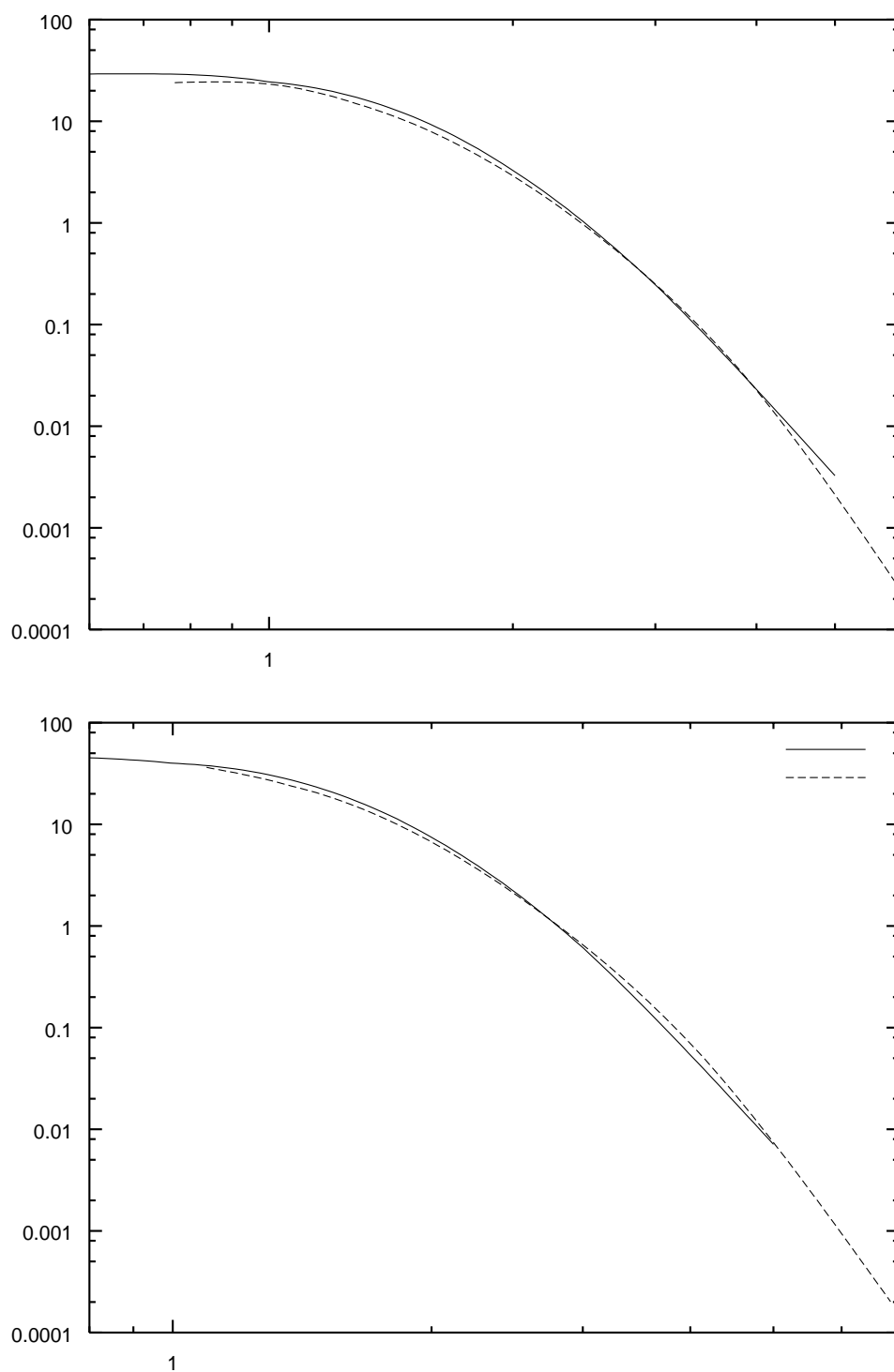


Figura 5.15: Secciones eficaces de captura comparadas: calculadas (—) y escaladas a  $\text{H}^+$  empleando la relación (5.2.6) para proyectiles de  $\text{Be}^{4+}$  (arriba) y  $\text{C}^{6+}$  (abajo) en colisión con H.

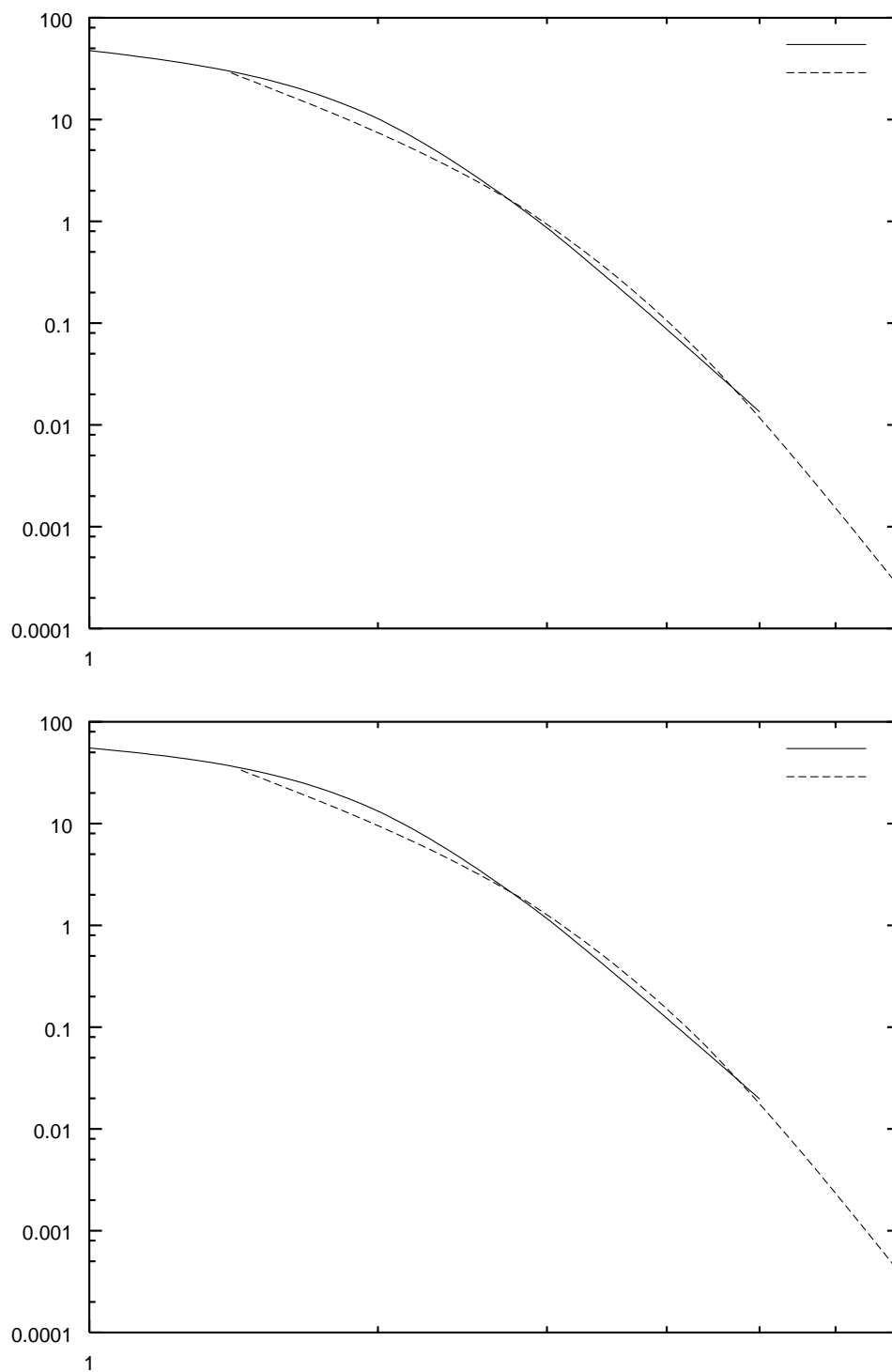


Figura 5.16: Secciones eficaces de captura comparadas: calculadas (—) y escaladas a H<sup>+</sup> empleando la relación (5.2.6) para proyectiles de N<sup>7+</sup> (arriba) y O<sup>8+</sup> (abajo) en colisión con H.

resultados teóricos para  $q = 4$ , es decir, para proyectiles de  $\text{Be}^{4+}$ , comparados con experimentos para  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{N}^{4+}$  y  $\text{O}^{4+}$ , y nuevamente el acuerdo es aceptable. A bajas velocidades el acuerdo no se mantiene y hemos estudiado posibles causas. Debe notarse que ya Shah *et al.* [81], en su artículo sobre iones vestidos, encuentran las mismas secciones eficaces para el mismo estado de carga  $q$  en todo el rango de energías, incluso presentan una ley de escala para  $\sigma_i$  proporcional a  $q^{1.46}$  para alta velocidad que está en acuerdo con resultados clásicos de otros autores [41]. Por otra parte, los datos experimentales de Shah *et al.* [80, 86] para proyectiles vestidos de  $q = 2$  en el dominio bajas velocidades también muestran secciones eficaces muy distintas (superiores) a las correspondientes para el ión desnudo,  $\text{He}^{2+}$ .

A partir del estudio realizado sobre el mecanismo de ionización a baja  $v$  no es fácil explicar por qué las secciones eficaces para proyectiles vestidos son tan grandes. En primer lugar, debemos considerar posibles efectos de penetración. En este sentido, hemos considerado la posibilidad de utilizar un potencial efectivo para describir la interacción del electrón del  $\text{H}(1s)$  con el proyectil vestido, ya que los parámetros de impacto involucrados son pequeños y además, la ionización implica distancias electrón-proyectil que pueden ser menores que el tamaño del ‘core’ del proyectil. Entonces, el electrón penetraría en el ‘core’ y la carga nuclear que experimentaría sería  $Z_{ef} > q$ . Para estimar el efecto, hemos determinado esta carga efectiva,  $Z_{ef}$ , usando el potencial de ionización correspondiente al al ión  $\text{A}^{(q-1)+}$ ,  $U_{ion} = Z_{ef}^2/2n^2$ . Por ejemplo, para  $\text{N}^{2+}$  se tiene  $Z_{ef} = 2.95$ , para  $\text{O}^{3+}$  se tiene  $Z_{ef} = 4.02$ , y así sucesivamente. Sin embargo, cuando se comparan las figuras 5.17b y 5.18a para una sola velocidad,  $v = 1u.a.$ , se encuentra que  $\sigma_i$  para  $q = 3$  es incluso menor que para  $q = 2$ , por tanto, la discrepancia sigue sin resolverse. Concluimos que no se trata de un efecto simple de penetración, por lo que el uso de un potencial modelo no resolvería el problema.

Otra posibilidad sería que las medidas contuviesen una contribución desconocida. En el experimento, los iones que resultan en un proceso de ionización son selectivamente registrados mediante su recuento en coincidencia con los electrones resultantes del mismo suceso. Las contribuciones de la señal coincidente  $\text{H}^+ - \text{e}^-$  proviene de la ionización disociativa de  $\text{H}_2$  y de los gases residuales (principalmente  $\text{H}_2\text{O}$ ) de la cámara de vacío; ésto produce una contribución adicional a la señal de moléculas de

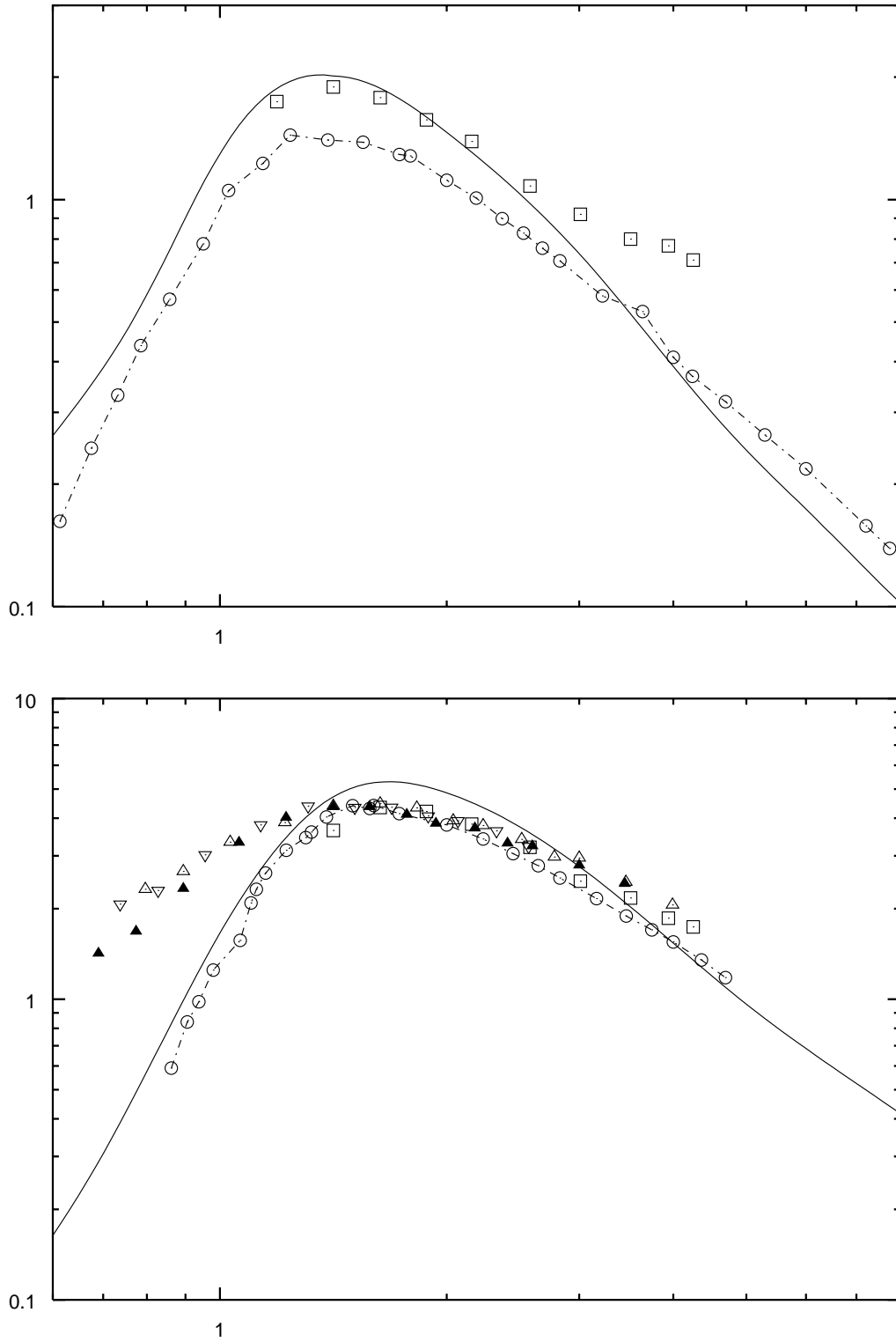


Figura 5.17: **a.** Secciones eficaces de ionización ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ ): Cálculo clásico para  $\text{H}^+ + \text{H}(1s)$  (—), datos experimentales de Shah *et al.* para:  $\text{H}^+$  ( $\odot$ ),  $\text{Li}^+$  ( $\square$ ).

**b.** Resultados clásicos (—) para  $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$ , medidas de Shah *et al.* para:  $\text{He}^{2+}$  ( $\odot$ ),  $\text{Li}^{2+}$  ( $\square$ ),  $\text{C}^{2+}$  ( $\triangle$ ),  $\text{N}^{2+}$  ( $\nabla$ ) y  $\text{O}^{2+}$  (triángulo negro).

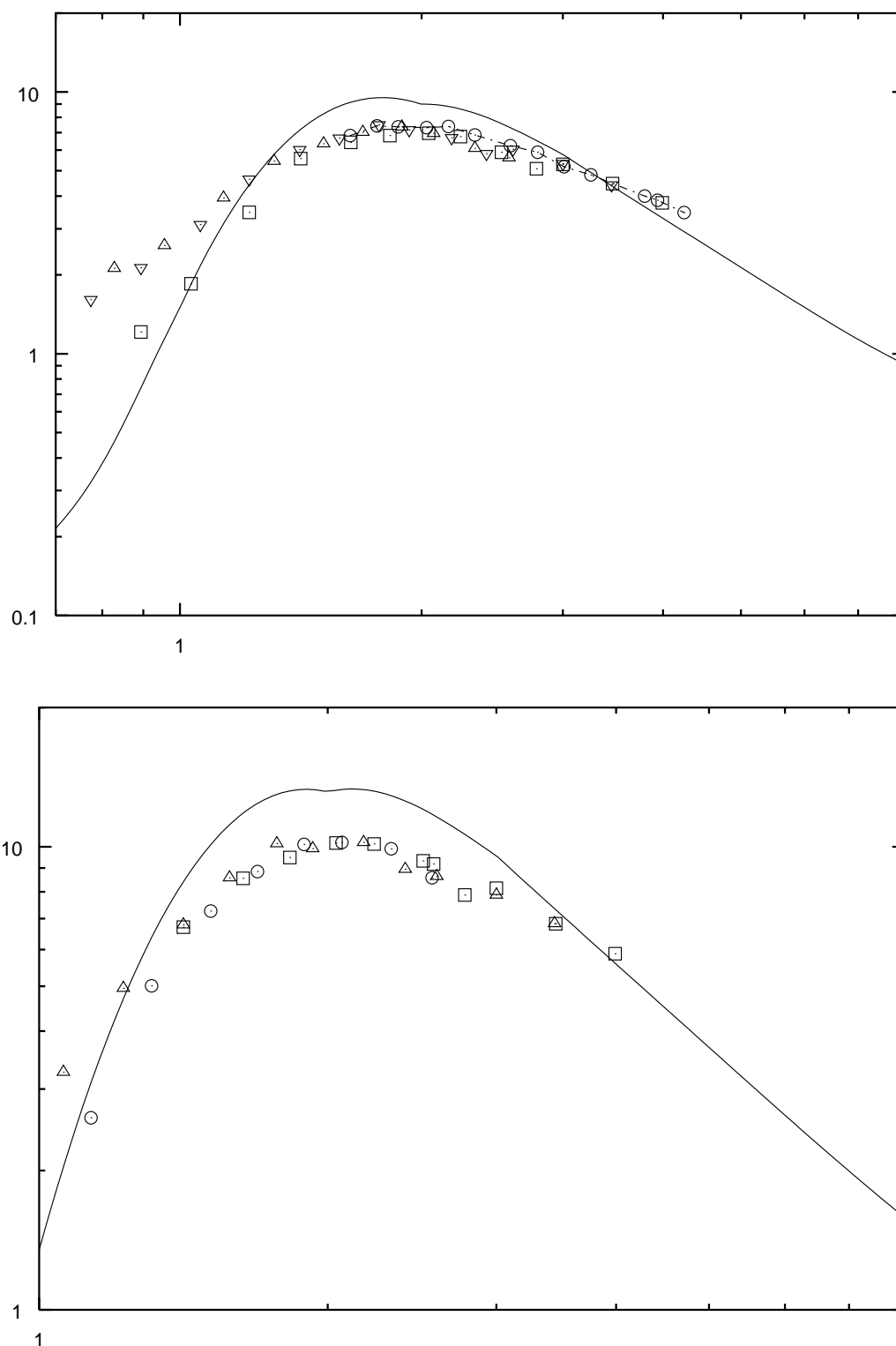


Figura 5.18: **a.** Secciones eficaces de ionización ( $10^{-16} \text{cm}^2$ ): Cálculo clásico para  $\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$  (—), datos experimentales de Shah *et al.* para:  $\text{Li}^{3+}$  ( $\odot$ ),  $\text{C}^{3+}$  ( $\square$ ),  $\text{N}^{3+}$  ( $\triangle$ ) y  $\text{O}^{3+}$  ( $\nabla$ ).

**b.** Cálculo clásico para  $\text{Be}^{4+} + \text{H}(1s)$  (—), datos experimentales Shah *et al.* para:  $\square$   $\text{C}^{4+}$ ,  $\odot$   $\text{N}^{4+}$  y  $\triangle$   $\text{O}^{4+}$ .

$H_2$ , como se menciona en [81]. La contribución de ionización disociativa aumenta a medida que las energías de impacto decrecen, pero todos estos efectos parecen ser tenidos en cuenta correctamente por los experimentalistas. Además, aparecen tanto en colisiones de proyectiles vestidos como desnudos, y no son selectivos para los últimos, lo que es bastante definitivo.

Finalmente, llegamos a una explicación: a partir de la inspección de los diagramas de flechas en el capítulo 3, en el caso de iones desnudos, se encuentra que los electrones que sufren el mecanismo de tipo *punto de silla* ocupan un ancho dominio en el espacio de coordenadas, alrededor del centro de fuerzas nuclear, y es la parte de estos electrones que no son capturados por ningún núcleo la que se ioniza. A bajas velocidades, la región espacial ocupada por el ‘core’ puede recubrir parcialmente este ancho dominio resultando un realce de la parte que se ioniza por un efecto de correlación electrónica. Este efecto, que no puede ser reproducido por ningún modelo de partículas independientes, involucraría interacciones directas electrón-electrón y no un efecto de penetración global al incrementar la carga efectiva nuclear. Por consiguiente, el efecto disminuiría en iones vestidos con capa interna  $1s$  o  $1s^2$  (con una menor extensión espacial). Desafortunadamente, no tenemos datos para comprobar esta predicción, por lo que el razonamiento propuesto no deja de ser especulativo.

### 5.3.2 Captura

En este apartado se comparan las secciones eficaces de captura calculadas en esta tesis y las medidas por Shah *et al.* [78, 79] para  $A^+$ ,  $A^{2+}$ ,  $A^{3+}$  y  $A^{4+}$  (con  $A=H$ ,  $He$ ,  $Li$ ,  $B$  y  $C$ ) en las figuras 5.19a,b y 5.20a,b, respectivamente. Para ver la influencia en la sección total de captura de posibles efectos de penetración, también se han comparado las secciones eficaces de captura asociadas a cargas efectivas  $Z_{ef}$  (obtenidas en el apartado anterior) y utilizando la ley de escala de la ecuación (5.2.6) para obtener  $\sigma_c$  para estas cargas fraccionarias. No se encuentra ninguna mejora respecto de los resultados para iones desnudos de carga  $q$ , así que por brevedad, no los mostramos en las figuras 5.19,20, y concluimos que  $q$  es la mejor elección de carga efectiva. A partir de las figuras 5.19 y 5.20, concluimos que nuestro modelo es demasiado sencillo para  $q = 1$ , y su exactitud mejora con  $q$ . En la figura 5.19b se ilustran los resultados para proyectiles de  $q = 2$ , y el acuerdo es ya aceptable

excepto para  $C^{2+}$ , que a baja  $v$  tiene una sección muy pequeña. Para  $q = 3$  (fig. 5.20a), obtenemos que  $\sigma_c$  es prácticamente la misma para los iones  $Li^{3+}$ ,  $B^{3+}$  y  $C^{3+}$ . Finalmente, para  $q = 4$ , encontramos unas secciones muy similares para los distintos proyectiles comparados B y C, que presentan un buen acuerdo con nuestros cálculos para el ión desnudo,  $Be^{4+}$ .

Vemos que, en general, según se aumenta el estado de carga  $q$  del ión vestido sus secciones eficaces se aproximan más a la del ión desnudo correspondiente. Para dar una explicación sencilla, hemos determinado el radio promedio del ión vestido mediante la siguiente fórmula válida para átomos hidrogenoides:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \frac{n}{2Z} \sqrt{5n^2 + 1} \quad (5.3.7)$$

donde  $n$  es el número cuántico principal de la capa más externa, y  $Z$  la carga sentida por los electrones de esa capa. En la figura 5.21 se indica la suma de este radio  $r_q$  más el radio del blanco,  $r_H + r_q$  (con  $r_H = a_o = 1a.u.$ ) y la función opacidad  $bP(b)$  del ión desnudo para  $v = 1u.a..$  A modo ilustrativo, presentamos datos para  $H^+$  ( $q = 1$ ) y  $Li^{3+}$  ( $q = 3$ ), y los valores de  $r_q$  que son:  $r_{Li^+} = 0.4$ ,  $r_{B^+} = 1.5$ ,  $r_{C^+} = 1.15$ ,  $r_{B^{3+}} = 0.2$  y  $r_{C^{3+}} = 1.15$ , todos en  $a.u..$  Es evidente que a medida que aumenta  $q$  el efecto de la zona de interpenetración de las nubes electrónicas es menor, y por ello disminuye el efecto del ‘core’, aumentando la exactitud de nuestro modelo.



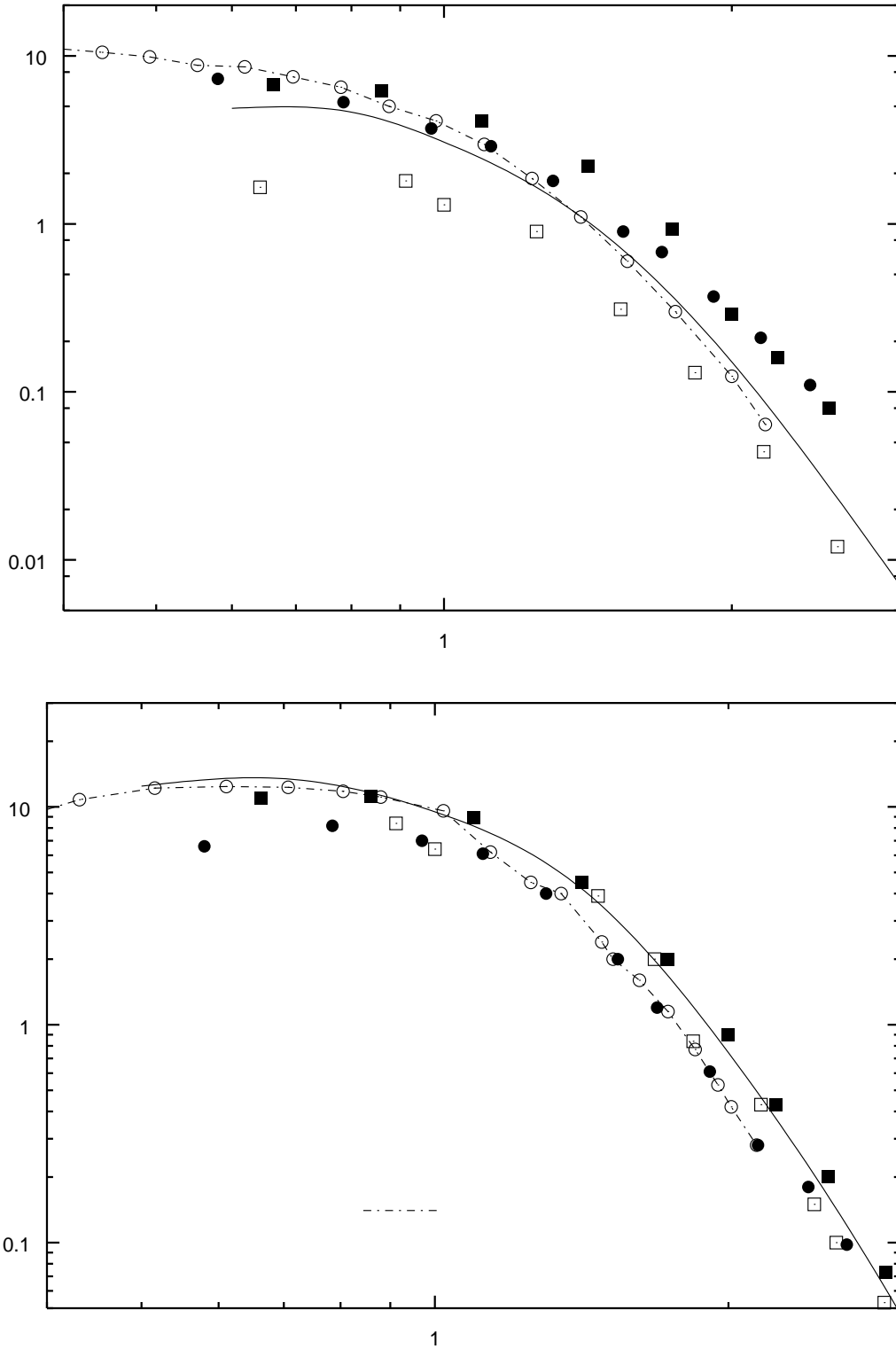


Figura 5.19: **a.** Secciones eficaces de captura ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ ): Cálculo clásico para  $\text{H}^+ + \text{H}(1s)$  (—), datos experimentales  $\text{H}^+$   $\odot$  para McClure, y de Shah *et al.* for:  $\text{Li}^+$   $\square$ ,  $\text{B}^+$  (cuadrado negro) y  $\text{C}^+$   $\bullet$ .

**b.** Cálculo clásico (—) para  $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$ , datos experimentales de Shah *et al.* para:  $\odot$   $\text{He}^{2+}$ ,  $\square$   $\text{Li}^{2+}$ , (cuadrado negro)  $\text{B}^{2+}$  y  $\bullet$   $\text{C}^{2+}$ .

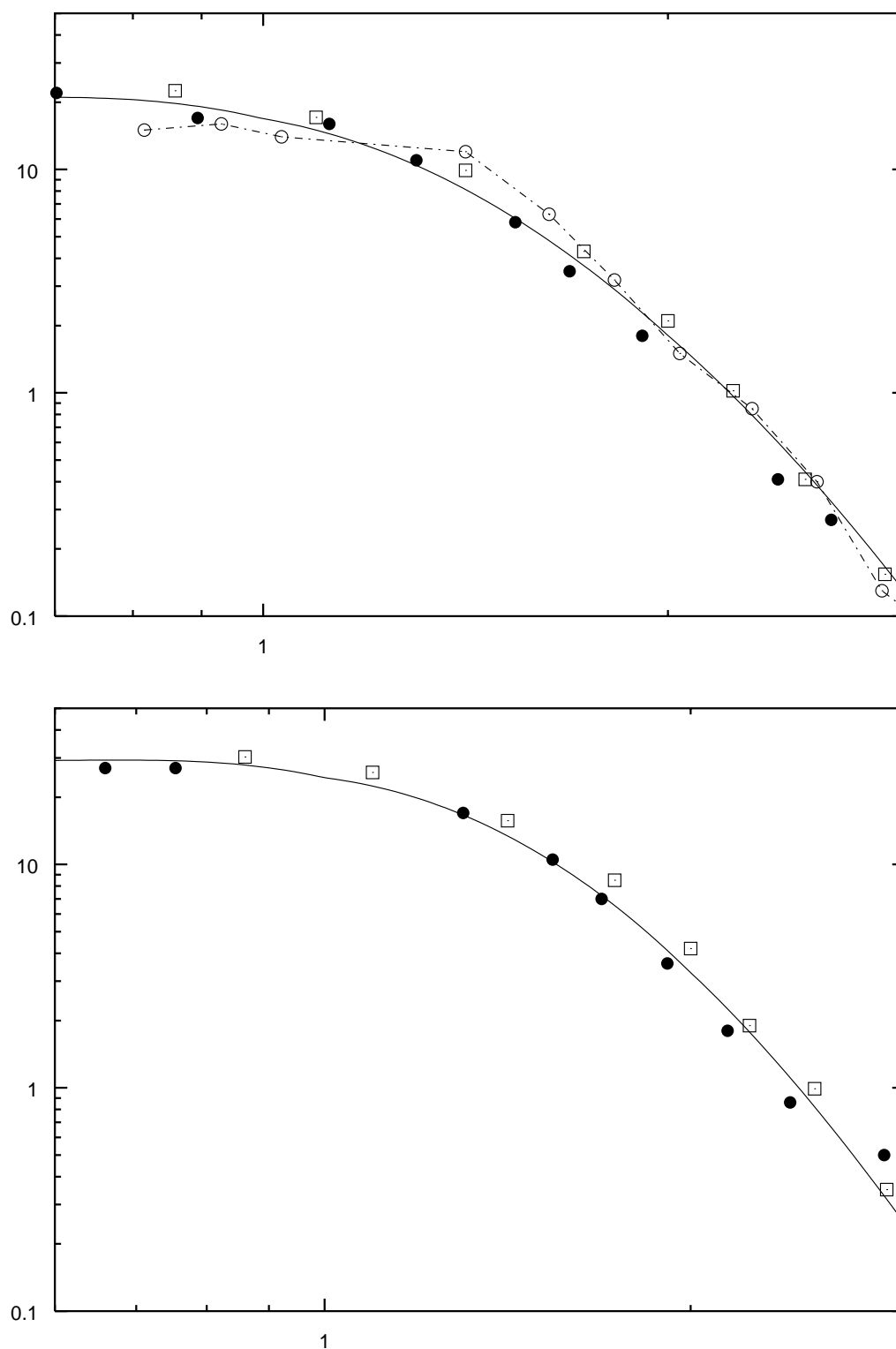


Figura 5.20: **a.** Secciones eficaces de captura ( $10^{-16} \text{ cm}^2$ ): Cálculo clásico para  $\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$  (—), datos experimentales de Shah *et al.* para:  $\odot$   $\text{Li}^{3+}$ ,  $\square$   $\text{B}^{3+}$ , y  $\bullet$   $\text{C}^{3+}$ . **b.** Cálculo clásico para  $\text{Be}^{4+}$  (—), medidas de Shah *et al.* para:  $\square$   $\text{B}^{4+}$  y  $\bullet$   $\text{C}^{4+}$ .

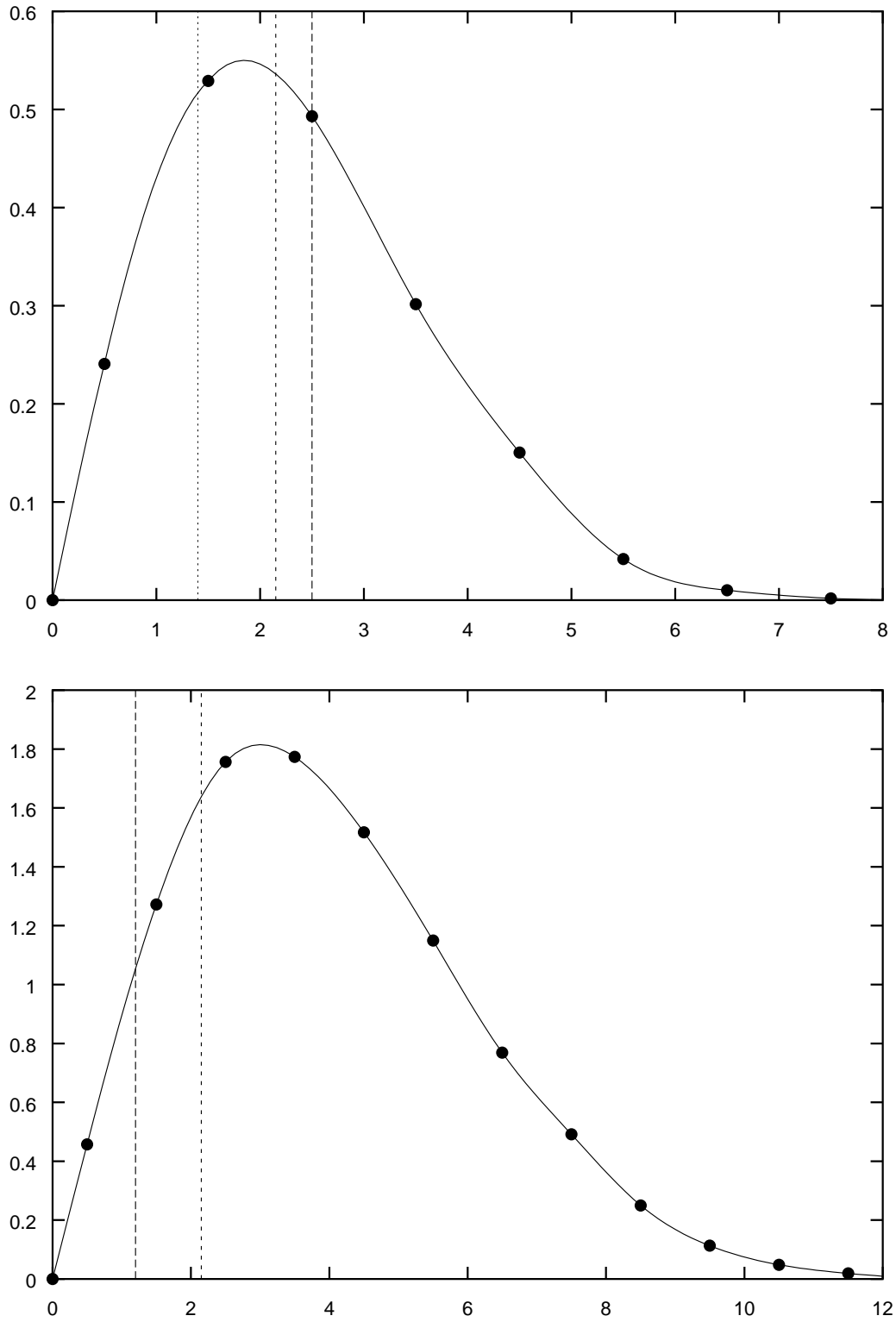


Figura 5.21: Función opacidad de captura  $bP(b)$  en función de  $b(u.a.)$  para  $v = 1 a.u.$ :  $H^+ + H$  (arriba),  $Li^{3+} + H$  (abajo). En ambos casos se muestra la suma de los radios  $r_q + r_H$ , ión vestido y blanco,  $a_o = 1 a.u.$ , ver ec. (5.3.7), Li ( $\cdots$ ), B ( $---$ ), C ( $-$ ).



# Capítulo 6

## Colisiones ión molécula

Por extensión del caso ión átomo, presentamos en este capítulo un análisis similar para colisiones ión molécula, concretamente,  $H_2$ . Como se ha explicado en la sección **2.2.3**, la justificación del modelo empleado: hamiltoniano efectivo y *modelo de partículas independientes*, se intuye a partir de lo observado en las figuras 5.21a,b y de los mecanismos analizados en capítulos anteriores. Como se ha visto en colisiones ión átomo, tanto la ionización como la captura vienen precedidas de un efecto de polarización de la función de onda del blanco por la carga  $q$  del proyectil, de modo que los procesos ocurren mayoritariamente en una zona ‘externa’ a la ‘molecular’, (que podemos tomar como, aproximadamente, de  $1u.a.$  para la molécula de  $H_2$ , partiendo del centro geométrico de esta molécula). Según estos resultados, puede esperarse que el modelo descrito en el apartado **2.2.3** el modelo descrito en el apartado **2.2.3**, que sea aplicable y que los mecanismos correspondientes sean extensibles a estas colisiones.

Al igual que en el capítulo anterior comparamos los resultados obtenidos en esta tesis con datos experimentales y teóricos; realizamos un estudio comparativo basado en leyes de escala empíricas, y finalmente, presentamos una posible extensión a iones vestidos.

Como se mencionó en el apartado **2.4.1**, nuestro tratamiento produce probabilidades dadas por (2.4.48), referidas únicamente al electrón activo. A partir de estas probabilidades, pueden obtenerse secciones eficaces que podemos llamar monoeléctricas (2.4.49), y otras que llamamos bielectrónicas (2.4.53-57) obtenidas utilizando el *modelo de partículas independientes*. Además, en esta tesis haremos

una distinción entre las bielectrónicas: unas definidas por las ecuaciones (2.4.53-57) obtenidas con el potencial efectivo centrado en el origen geométrico de  $\text{H}_2$  y otras, que hemos llamado *secciones eficaces promediadas*, dadas por la expresión (D.0.2), obtenidas localizando el origen del potencial efectivo en el núcleo del  $\text{H}_2$  más próximo al proyectil y promediando sobre las orientaciones nucleares. Como se ha indicado en la sección **2.2.3**, las diferencias entre las secciones bielectrónicas y las bielectrónicas *promediadas* se considerarán como medida del ‘error’ introducido por el modelo. Como se verá en las figuras, parecen ser más fiables y próximas al experimento las *promediadas*, y por ello las mostraremos tabuladas. Presentamos estas tablas separadamente por una utilidad práctica: en las figuras, donde se comparan con el experimento, vienen sumados procesos simples y dobles, y es conocido que el *modelo de partículas independientes* es menos exacto a la hora de describir procesos dobles. Por ello, es de esperar que nuestros resultados para procesos simples, dados en las tablas, sean más precisos que en las figuras.

En la tabla **6** presentamos nuestros resultados CTMC de *secciones eficaces de ionización promediadas* (ver ec.(D.0.2)) para colisiones  $\text{A}^{q+} + \text{H}_2$  con  $q = 1, 2, 3, 4, 6, 7$  y 8; en la tabla **7** se muestran las *secciones eficaces de captura promediadas*. Para esta serie de proyectiles damos  $\bar{\sigma}_{si}, \bar{\sigma}_{di}, \bar{\sigma}_{sc}$  y  $\bar{\sigma}_{dc}$  y solamente para  $\text{H}^+$  y  $\text{He}^{2+}$ ,  $\bar{\sigma}_{ti}$ , los únicos casos en los que hay datos experimentales por separado para este proceso. Salvo que se indique lo contrario, las secciones vendrán dadas en  $10^{-16}\text{cm}^2$ .

## 6.1 Comparación con otros resultados

En este apartado comparamos nuestros resultados de colisiones ión- $\text{H}_2$  con datos experimentales y con otros resultados teóricos publicados para los proyectiles:  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{4+}$  y  $\text{C}^{6+}$ . Se incluyen las secciones calculadas en este trabajo: *monoelectrónicas*  $\sigma_{mono}$  (ec. (2.4.52)), *bielectrónicas* determinadas en el marco del *modelo de partículas independientes* y con origen del potencial en el centro geométrico  $\sigma$  (ecs. (2.4.53-57)), y *bielectrónicas promediadas*,  $\bar{\sigma}$  (ver ec. (D.0.2)).

**Tabla 6.** *Secciones eficaces de ionización promediadas* (ver ec.(D.0.2)) para colisiones  $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{4+}$ ,  $\text{C}^{6+}$ ,  $\text{N}^{7+}$ ,  $\text{O}^{8+} + \text{H}_2$ , calculadas en el marco del *modelo de partículas independientes*, empleando una distribución inicial *hidrogenoide* y un potencial efectivo monoelectrónico.

	$H^+$			$He^{2+}$			$Li^{3+}$	
$v(a.u.)$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$	$\bar{\sigma}_{ti}$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$	$\bar{\sigma}_{ti}$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$
0.5	.109	-	.049	.046	-	.053	-	-
0.7	.516	.013	.226	.240	.004	.228	.101	.001
1.0	1.444	.068	.562	1.089	.027	.659	.917	.010
2.0	2.412	.233	.088	6.016	1.208	.744	9.640	2.225
3.0	1.440	.121	.007	4.190	0.850	.075	7.153	2.117
5.0	.550	.019	-	1.873	.188	.001	3.536	0.630
8.0	.239	.004	-	.858	.045	-	1.728	.165
10.0	.153	.002	-	.582	.022	-	1.221	.085
12.0	.117	.001	-	.442	.014	-	.915	.050
14.0	.085	-	-	.353	.010	-	.733	.004

	$Be^{4+}$		$C^{6+}$		$N^{7+}$		$O^{8+}$	
$v(a.u.)$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$	$\bar{\sigma}_{si}$	$\bar{\sigma}_{di}$
0.7	.114	-	0.071	-	-	-	-	-
1.0	.843	.004	.702	.001	.658	.001	.551	-
2.0	13.170	2.930	19.585	3.823	22.520	4.055	25.104	4.170
3.0	10.451	3.685	17.584	7.061	21.480	8.843	25.336	10.630
5.0	5.324	1.384	9.449	3.567	11.744	4.918	14.240	6.405
8.0	2.761	.382	5.239	1.201	6.445	1.738	7.817	2.385
10.0	1.968	.212	3.787	0.649	4.796	.975	5.846	1.375
12.0	1.506	.131	2.873	0.416	3.667	.639	4.531	.901
14.0	1.201	.091	2.326	0.295	2.935	.452	3.636	.648

**Tabla 7.** *Secciones eficaces de captura promediadas* (ver ec.(D.0.2)) para colisiones  $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Li^{3+}$ ,  $Be^{4+}$ ,  $C^{6+}$ ,  $N^{7+}$ ,  $O^{8+} + H_2$ , calculadas en el marco del *modelo de partículas independientes*, empleando una distribución inicial *hidrogenoide* y un potencial efectivo monoeléctrico.

	$H^+$		$He^{2+}$		$Li^{3+}$	
$v(a.u.)$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$
0.5	7.041	1.923	14.446	8.213	-	-
0.7	6.928	2.226	13.764	8.526	20.422	18.001
1.0	6.088	2.384	11.329	8.426	17.174	16.262
2.0	.285	.021	.910	.280	1.6462	1.62.0
3.0	.023	-	.078	.006	.156	.028
5.0	-	-	.002	-	.005	-

	$Be^{4+}$		$C^{6+}$		$N^{7+}$		$O^{8+}$	
$v(a.u.)$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$	$\bar{\sigma}_{sc}$	$\bar{\sigma}_{dc}$
0.7	24.326	24.654	36.984	40.783	-	-	-	-
1.0	22.758	24.060	33.908	39.409	39.450	47.111	44.825	54.708
2.0	2.709	2.463	5.524	6.876	7.310	9.881	9.343	13.463
3.0	.211	.077	.376	.276	.485	.418	.608	.606
5.0	.005	-	.005	-	.007	.001	.008	.002

### 1. $H^+ + H_2$

En la figura 6.1a mostramos nuestros resultados de  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di}$  comparados con las medidas de Shah *et al.* [87], los resultados de Pons [106] empleando el método MOCC con un potencial efectivo para describir el blanco molecular y aplicando posteriormente el *modelo de partículas independientes*. Para todo el dominio de energías estudiado el acuerdo con el experimento es bastante



bueno y nuestra estimación del ‘error’ debida al modelo monocéntrico es relativamente pequeña. Como se ha indicado en el apartado anterior, se encuentra en general una comparación algo mejor con los resultados de  $\bar{\sigma}(v)$  que con los de  $\sigma(v)$ , y los menos aproximados son los de  $\sigma_{mono}(v)$ . Los resultados de Pons [106] también presentan un buen acuerdo excepto en la zona del umbral. En la fig. 6.1b comparamos nuestros datos de  $\bar{\sigma}_{sc}$  con las medidas de Shah *et al.* [87], Williams *et al.* [101] y deHeer *et al.* [102] y con predicciones teóricas de Fritsch y Lin [6], Shingal y Lin [28] y Busnengo *et al.* [107]. Aunque la comparación no es demasiado clara, debido al hecho de que  $\bar{\sigma}_{sc}$  varía en 5 órdenes de magnitud en el dominio de energías considerado, por lo que la ilustración queda algo apretada, el acuerdo con los datos experimentales es bueno.

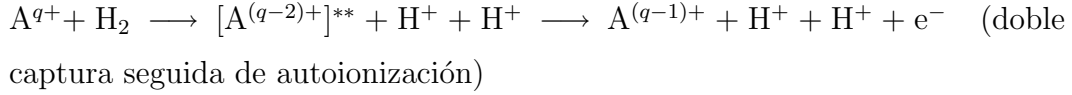
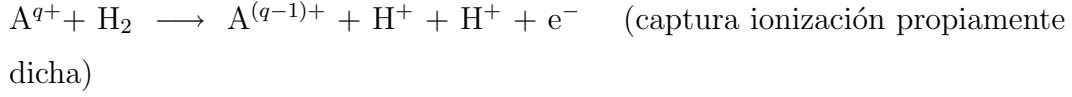
## 2. $\text{He}^{2+} + \text{H}_2$

En la figura 6.2a mostramos datos para  $\bar{\sigma}_{si}(v) + \bar{\sigma}_{di}(v)$  comparadas con las correspondientes medidas de Shah *et al.* [82, 87]. En la figura 6.2b presentamos los valores de  $\bar{\sigma}_{sc}$ . El acuerdo con el experimento de la referencia [87] es bueno. Se presentan también cálculos CDW de Corchs *et al.* [96] y de Busnengo *et al.* [107] quienes han aplicado la teoría CDW-EIS, y resultados 2c-AOCC de Shingal y Lin [28]. Nuestros datos presentan también un buen acuerdo a alta velocidad con Corchs *et al.* [96] y algo peor para  $\bar{\sigma}_{sc}$  respecto a Busnengo y Shingal y Lin.

Los resultados clásicos de Meng *et al.* [27, 29] para la misma colisión, no se presentan porque incluyen la contribución de captura e ionización  $\bar{\sigma}_{ti}$ , tanto en las secciones eficaces de captura como en ionización, proceso que el experimento no tiene en cuenta.

En la figura 6.3 mostramos nuestras secciones eficaces de ionización captura más la contribución debida a la autoionización,  $\bar{\sigma}_{ti} + \bar{\sigma}_{au}$ , comparadas con los datos experimentales de Shah *et al.* [87] para  $\text{H}^+$  (a) y  $\text{He}^{2+}$  (b); en el primer caso, también se muestran resultados MOCC de Pons [106]. Vemos que los cálculos semiclásicos y clásicos coinciden aproximadamente, y difieren mucho de los datos experimentales. En estos experimentos, el análisis del estado del proyectil es realizado posteriormente al recuento de coincidencias. Este lapso

de tiempo, en torno a  $t = 10^{-7} \text{sg.}$ , es muy superior a los tiempos de vida de los estados autoionizantes  $[A^{(q-2)+}]^{**}$ , del orden de  $\tau = 10^{-15} - 10^{-16} \text{sg.}$  [113]. Por tanto, el experimento incluye los procesos:



y al comparar  $\bar{\sigma}_{ti}$  y  $\bar{\sigma}_{au}$  con el experimento han de presentarse sumadas. Para calcular estas secciones eficaces, aplicamos el *modelo de partículas independientes*. La probabilidad de doble captura no autoionizante viene dada por  $P_{dc} = P_{n=1}^2 + P_{n=1}P_{n>1}$ , la suma del cuadrado de la probabilidad mono-electrónica de captura al nivel  $n = 1$  ( $P_{n=1}$ ) más el producto de la probabilidad de encontrar a un electrón capturado en  $n = 1$  por la de encontrar al segundo electrón en  $n > 1$ ; la contribución al proceso de autoionización será justamente la parte restante:  $P_{au} = P_{n>1}^2$ , es decir, la probabilidad de encontrar a los dos electrones en un nivel de captura distinto de  $n = 1$ . Tanto en nuestros cálculos como en los semiclásicos de Pons [106] se emplea este método, por lo que el acuerdo con el experimento no es bueno: como es sabido, el *modelo de partículas independientes* es inexacto para procesos bielectrónicos tales como la doble ionización, doble captura, ionización captura y autoionización. Se ha estudiado para bajas velocidades (donde este proceso es relevante) qué porción de la sección eficaz de la doble captura corresponde a estados autoionizantes, y en todos los casos,  $He^{2+}$ ,  $Li^{3+}$  y  $C^{6+}$ , se encuentra que es más del 95%, tendiendo a incrementarse este porcentaje con la carga del proyectil. Un resultado muy semejante es el hallado en los cálculos clásicos de Meng *et al.* [27, 29], que indican que alrededor del 80% de la sección eficaz de de doble captura es autoionizante, para los proyectiles que han investigado:  $H^+$  y  $He^{2+}$ .

### 3. $Li^{3+} + H_2$

Las secciones eficaces referentes a esta colisión se presentan en la figura 6.4a,b. En la fig. 6.4a se comparan nuestros valores con datos experimentales para la suma  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{ti}$  (ionización simple, doble ionización y ionización captura).

Dada la inexactitud de (sobreestimación) nuestros datos para  $\bar{\sigma}_{ti}$ , hemos representado nuestros resultados con y sin el término correspondiente al proceso de autoionización ; también se muestran cálculos clásicos de otros autores [27], con y sin modificaciones debidas a la autoionización. Como se ha mencionado anteriormente, es de esperar que la curva que contiene  $\bar{\sigma}_{au}$  sobreestime la sección representada. A bajas velocidades, donde este proceso tiene un peso importante (ver valores de  $\bar{\sigma}_{dc}$  en la tabla 7 para bajas velocidades y distintos proyectiles). En cambio, para  $v \geq 1.5u.a.$  el proceso de autoionización no contribuye apreciablemente con lo que nuestros resultados comparan bien con los datos experimentales.

En cuanto a la relación con los datos de Meng *et al.* [27, 29], hay que indicar que las mayores diferencias aparecen en el umbral, justamente donde una distribución microcanónica como es la empleada por ellos presenta un comportamiento deficiente, con lo que el acuerdo de sus datos conteniendo la contribución de autoionización (cuadrado negro) con los nuestros sin ella (—) en la fig. 6.4a es necesariamente fortuito.

En la figura 6.4b comparamos  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$  con resultados de los autores anteriores. A bajas energías de colisión el acuerdo con el experimento es razonable, empeorando cuando incluimos las modificaciones debidas a la autoionización. Por claridad, no hemos presentado datos de  $\sigma(v)$  ni  $\sigma_{mono}(v)$ , puesto que se dan secciones eficaces con y sin la contribución debida a  $\bar{\sigma}_{au}$ . En las próximas figuras en las que sea necesario mostrar esta magnitud, como es el caso de la colisión  $C^{6+} + H_2$ , omitiremos  $\sigma(v)$  y  $\sigma_{mono}(v)$  por el mismo motivo.

#### 4. $Be^{4+} + H_2$

En las figuras 6.5a,b se muestran  $\bar{\sigma}_{si}$  y  $\bar{\sigma}_{sc}$ , respectivamente. Al no haber resultados experimentales para este proyectil, únicamente hemos comparado con cálculos CTMC de Schultz *et al.* [36]. Se observa que sus secciones son menores que las nuestras, lo que puede deberse en la zona del umbral al empleo por parte de estos autores de una distribución inicial microcanónica .

#### 5. $C^{6+} + H_2$

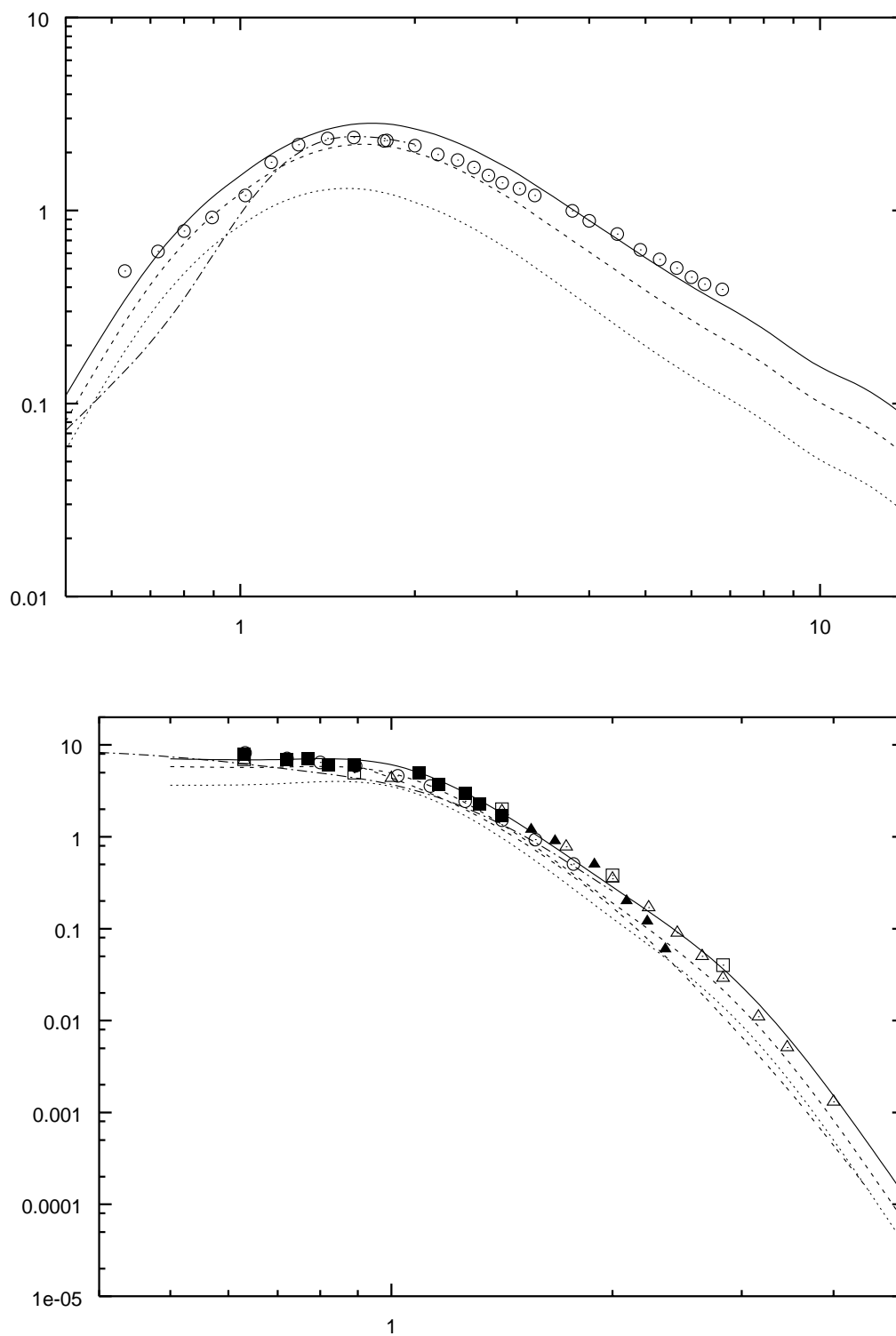


Figura 6.1: Secciones eficaces para la colisión  $H^+ + H_2$ : **a.** Ionización simple más doble ionización:  $\bar{\sigma}$  (—),  $\sigma$  (---),  $\sigma_{mono}$  (- · -), Shah *et al.* [82, 87] ( $\odot$ ) y [106] ( $-\cdot-\cdot-$ ). **b.** Captura simple: [28] ( $\square$ ), [101] (cuadrado negro), [6] ( $\triangle$ ), [102] (triángulo negro), [106] ( $-\cdot-\cdot-$ ) y [107] ( $-\cdot-$ )

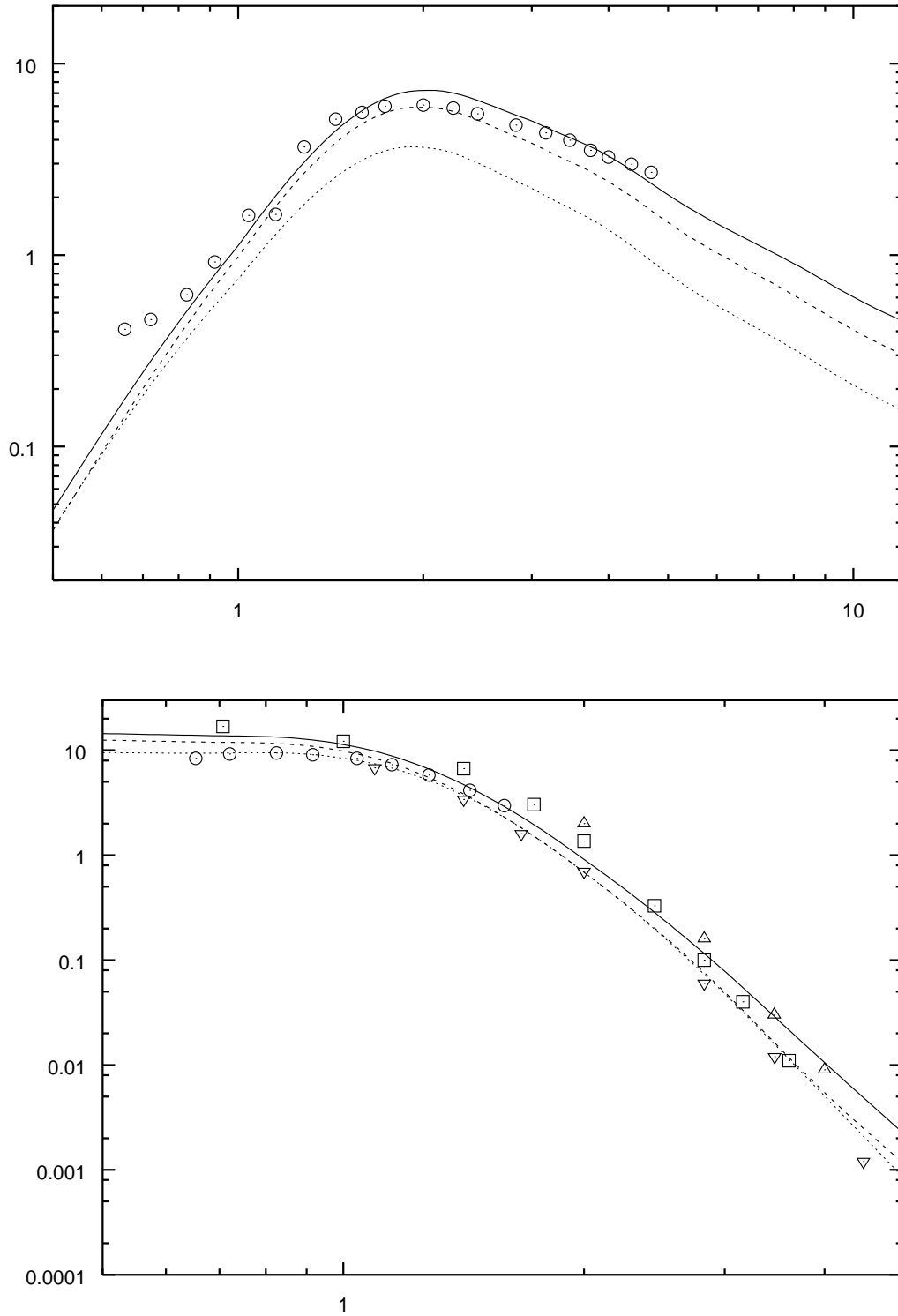


Figura 6.2: Secciones eficaces para la colisión  $\text{He}^{2+} + \text{H}_2$ : **a.** Ionización simple más doble ionización:  $\bar{\sigma}$  (—),  $\sigma$  (---),  $\sigma_{mono}$  (- - -), Shah *et al.* [82, 87] ( $\odot$ ), **b.** Captura simple: [28] ( $\square$ ), [96] ( $\triangle$ ), [107] ( $\nabla$ )

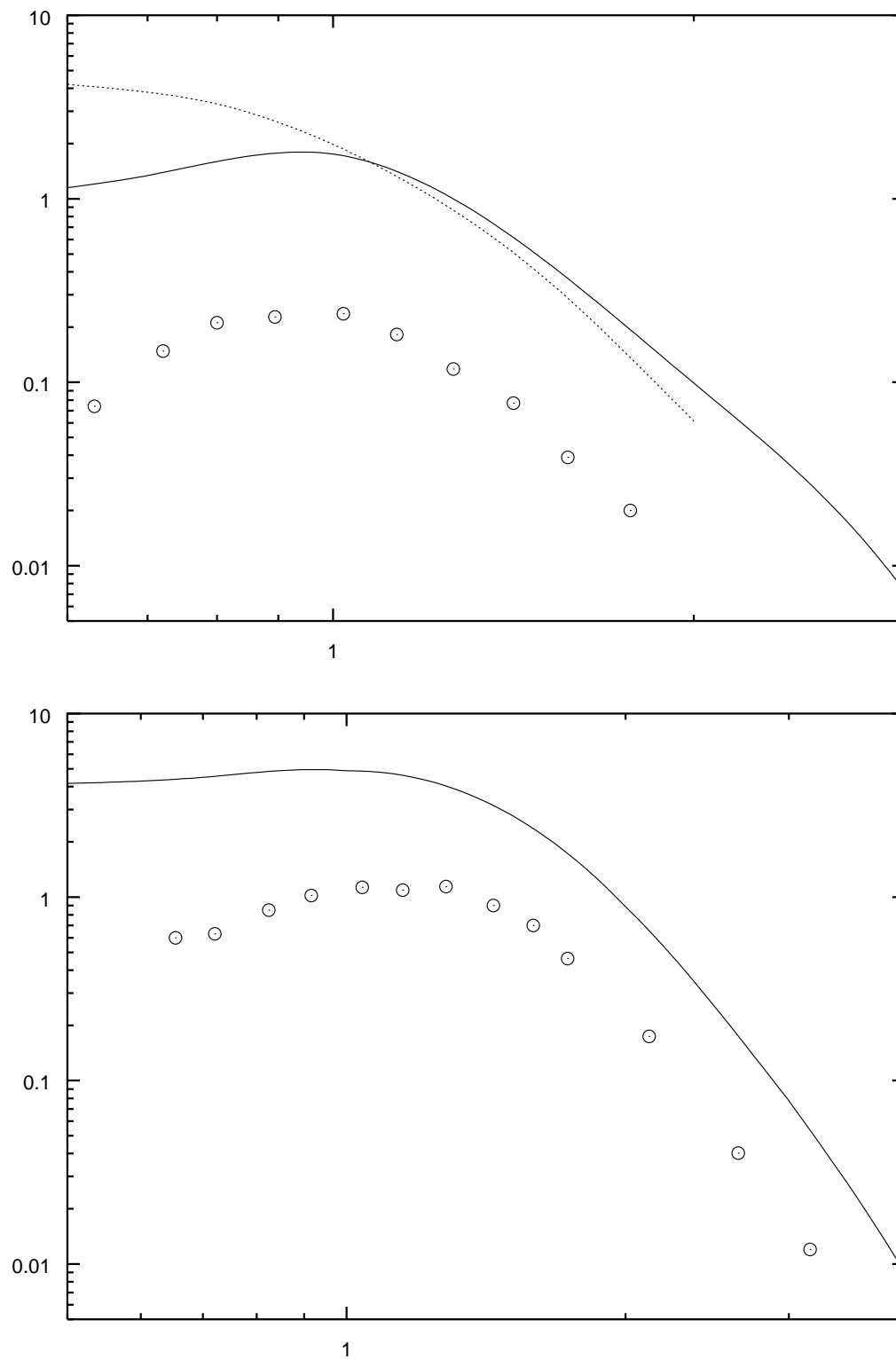


Figura 6.3: Secciones eficaces *promediadas* de ionización captura más autoionización  $\bar{\sigma}_{ti} + \bar{\sigma}_{au}$  (—), resultados experimentales de Shah *et al.* [82, 87] ( $\odot$ ). **a.**  $H^+ + H_2$ ; **b.**  $He^{2+} + H_2$ . En **a.** también se presentan (---) resultados MOCC de [76].

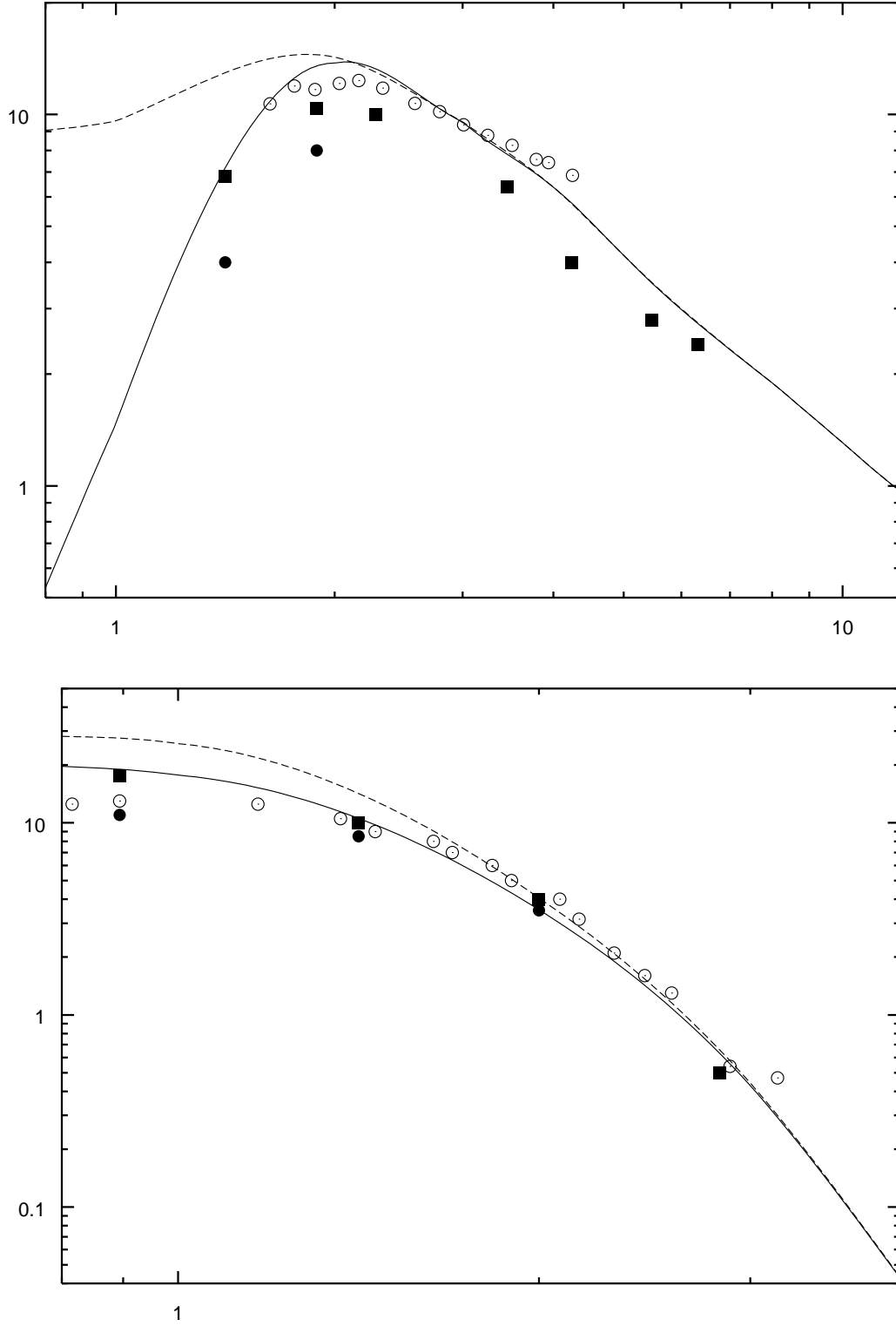


Figura 6.4: Secciones eficaces para la colisión  $\text{Li}^{3+} + \text{H}_2$ : **a.**  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{ti}$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; Shah *et al.* [78, 82] ( $\odot$ ), [27, 29] sin ( $\bullet$ ) y con (cuadrado negro)  $\bar{\sigma}_{au}$ . **b.**  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$  comparadas con los mismos autores que en **a.**

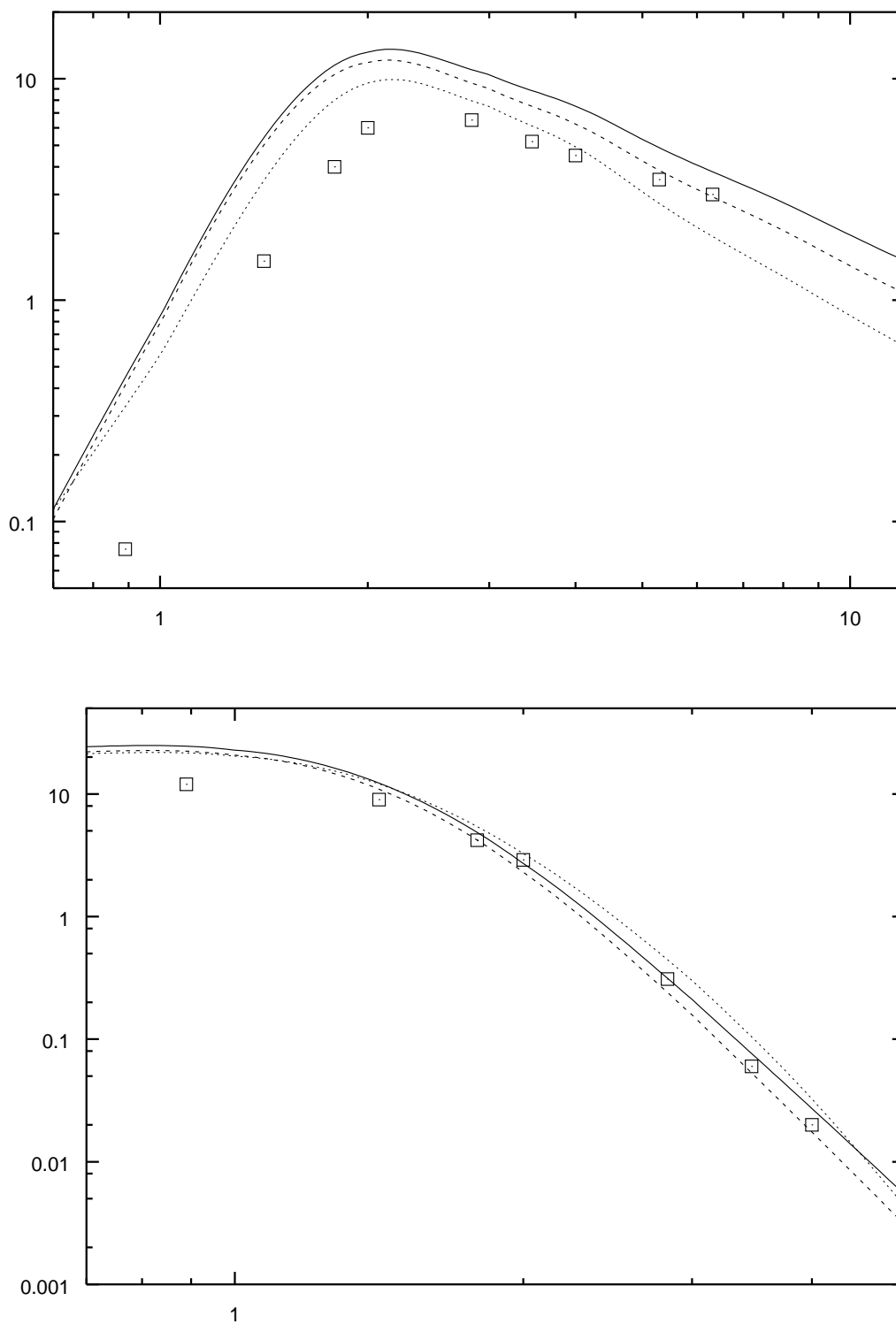


Figura 6.5: Secciones eficaces para la colisión  $\text{Be}^{4+} + \text{H}_2$ : **a.** Ionización simple:  $\bar{\sigma}$  (—),  $\sigma$  (---),  $\sigma_{\text{mono}}$  (- - -), [36] ( $\square$ ). **b.** Captura simple: [36] ( $\square$ ).



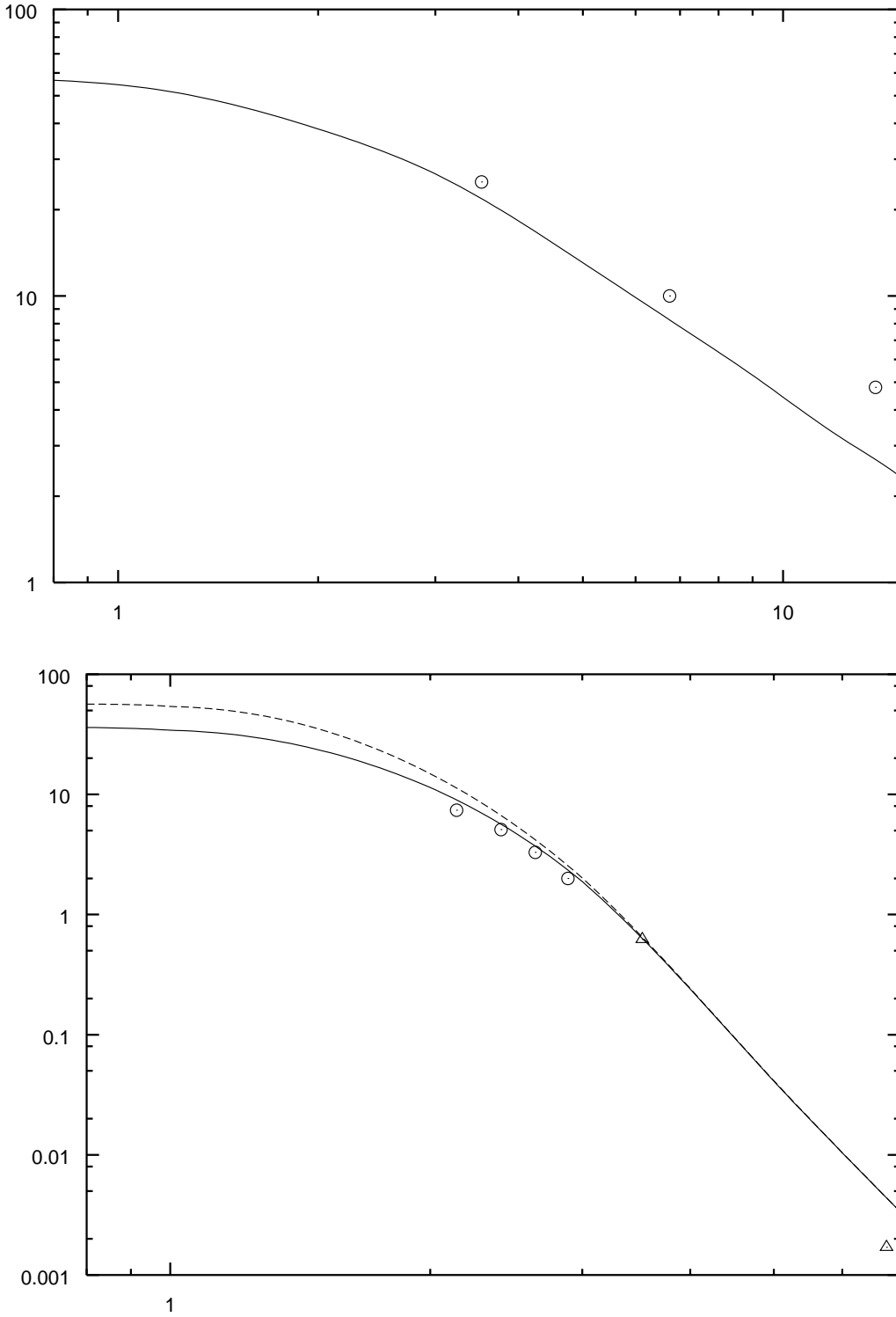


Figura 6.6: Secciones eficaces para la colisión  $C^{6+}+H_2$ : **a.** Pérdida electrónica:  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{dc} + \bar{\sigma}_{ti}$ ; medidas de Schlachter *et al.* (1981) [98] (○); **b.**  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización  $\bar{\sigma}_{au}$ ; Shah *et al.* [79] (○), [98, 99] (△).

En la figura 6.6a se muestra la *sección eficaz promediada* de pérdida electrónica, esto es,  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{dc} + \bar{\sigma}_{ti}$  comparada con los datos experimentales de Schlachter *et al.* [98]. Puede decirse que dentro del rango de energías comparadas, el acuerdo es bueno. En la figura 6.6b está representada la suma  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$ , con y sin la contribución debida a la autoionización, comparada con las medidas de Shah *et al.* [79] y Graham *et al.* [99]. De nuevo, el acuerdo es mejor si no consideramos la contribución autoionizante.

No se presentan nuestros datos para el resto de las colisiones moleculares estudiadas,  $N^{7+}$ ,  $O^{8+} + H_2$ , porque no se tienen resultados ni teóricos ni experimentales con los que comparar.

## 6.2 Leyes de escala

Como se procedió en ión átomo, en este apartado se comparan las secciones eficaces de ionización y captura para distintos iones.

### 6.2.1 Ionización

★ Paralelamente al caso de ión átomo tratado en el apartado 5.2, hemos comenzado viendo si el límite para altas velocidades dado por la aproximación de Born [104, 103] se extiende para el caso de ión molécula. En primer lugar, se ha comprobado que las secciones eficaces monoelectrónicas  $\sigma_{mono}^i$  lo cumplen como cabía esperar, mientras que las bielectrónicas,  $\sigma_{si}$  ( $\bar{\sigma}_{si}$ ), no. Para mostrarlo, hemos determinado el valor de  $\mathcal{A}(q)$  a partir de la expresión (5.2.1) para los distintos proyectiles considerados:

$$\mathcal{A} = \sigma_{i(si)}(\bar{v}v)^2 \left[ \ln \mathcal{C}^{1/2} + \ln(v/\bar{v}) \right]^{-1} \quad (6.2.1)$$

donde para el blanco  $H_2$ , la velocidad orbital promedio del electrón en el estado inicial es  $\bar{v} = 1.09954u.a.$ , y  $\mathcal{C} = 84.241$  (Willis *et al.* [103]). Para el proyectil  $H^+$  se obtiene: para secciones monoelectrónicas  $\mathcal{A}(1) = 1.49 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  y para las bielectrónicas  $\mathcal{A}(1) = 4.36 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . En la tabla 8 se muestran las secciones eficaces monoelectrónicas, las calculadas  $\sigma_i^{teo}$  y las que predice la regla  $\mathcal{A}(q) = q^2 \mathcal{A}(1)$ . En cambio, encontramos muy mal acuerdo (que no se muestra) para las

secciones bielectrónicas, que se refleja en el hecho de que, al calcular el cociente  $\mathcal{A}(q)/\mathcal{A}(1)$  según (6.2.1) se obtienen valores que disminuyen apreciablemente con  $v$ , en vez de ser constantes. Para ver el origen del desacuerdo, presentamos ahora la variación con  $q$  de probabilidades de ionización para  $v = 8u.a..$  En las figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se muestran la probabilidad de ionización modificada  $P'(b') = P(b')/q$  frente al parámetro de impacto también modificado  $b' = b/\sqrt{q}$ , ec. (5.2.2), la probabilidad elástica frente al parámetro de impacto modificado  $b' = b/\sqrt{q}$ , ec. (5.2.2) y el producto de ambas  $P_i P_e/q$  frente  $b/\sqrt{q}$ , respectivamente.

**Tabla 8.** Secciones eficaces de ionización monoelectrónicas: calculadas  $\sigma_i^{teo}$  y predichas por el límite Bethe-Born  $\sigma_i^{Bethe}$  (ver ec. (5.2.1)). Compárese con la tabla 5. para el blanco atómico.

	H <sup>+</sup>		He <sup>2+</sup>		Li <sup>3+</sup>	
$v(a.u.)$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$
5.0	.198	.184	.799	.741	1.773	1.667
8.0	.081	.081	.323	.326	.726	.733
10.0	.051	.054	.210	.219	.484	.494
12.0	.038	.039	.155	.159	.347	.357

	Be <sup>4+</sup>		C <sup>6+</sup>		N <sup>7+</sup>		O <sup>8+</sup>	
$v(a.u.)$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$	$\sigma_i^{teo}$	$\sigma_i^{Bethe}$
5.0	3.085	2.938	6.657	6.453	8.838	8.699	11.268	11.228
8.0	1.282	1.292	2.881	2.839	3.849	3.827	4.964	4.940
10.0	0.852	0.871	1.897	1.913	2.562	2.579	3.315	3.329
12.0	.618	.629	1.351	1.383	1.837	1.864	2.397	2.407

En la fig. 6.7 puede observarse que para altas  $v$ , todas las probabilidades de ionización  $P'_i(b')$  escalan a la del proyectil H<sup>+</sup> siguiendo la misma regla que seguían

las de ión átomo (ver figura 5.9), como era de esperar. En la figura 6.9 puede observarse que el máximo de la magnitud  $P_i P_e / q$  varía de  $b = 0.5$  a  $b = 2.5$  según aumentamos la carga del proyectil. Para esta región se muestra en la fig. 6.8 que la probabilidad elástica  $P_e(b)$  depende fuertemente de  $q$ . Por este motivo, la regla dada por la expresión (5.2.2) no es válida cuando se emplea el *modelo de partículas independientes*, ya que la probabilidad de ionización simple  $2P_i P_e$  no escala como en el caso atómico (únicamente  $P_i$ ). Estas diferencias se hacen más importantes a medida que aumenta la carga del proyectil. De todas formas, debe subrayarse que no hay ningún motivo apriorístico para suponer que las secciones eficaces en colisiones ión molécula obedezcan un límite tipo Bethe, y nuestro interés ha sido simplemente ver si la probabilidad elástica no influía. Por desgracia, no es así, lo que dificulta el ajuste de datos con fórmulas empíricas.

★ En el régimen de bajas velocidades, de la misma forma que en colisiones ión átomo, la ley de escala para las probabilidades  $P_i(b)$  no es sencilla, esto queda mostrado en la figura 6.10, para el caso particular de  $v = 1u.a..$

★ Después del análisis de las probabilidades de ionización, presentamos un ajuste empírico a nuestras secciones eficaces de ionización simple  $\bar{\sigma}_{si}$  calculadas para colisiones de iones desnudos con la molécula de  $H_2$ .

De la misma forma que se procedió en ión átomo, hemos comenzado con una regla de escala sencilla en  $q^2$ , ver ec. (5.2.4), aunque en este caso, la expresión de la función  $\beta(v, q)$  es algo más complicada y definida únicamente para  $v \geq 1a.u.$ :  $\beta(v, q) = 1 - [1.2 - e^{-q^{0.8}}] \cdot e^{-(v-1)^{0.4}}$ , obteniéndose,

$$\bar{\sigma}_{si}(q, v) = \bar{\sigma}_{si}(1, v) \cdot q^2 [1 - [1.2 - e^{-q^{0.8}}] \cdot e^{-(v-1)^{0.4}}] \quad (6.2.2)$$

En las figuras 6.11,12,13 se muestra la comparación para  $v \geq 1a.u.$  de las secciones eficaces de ionización simple,  $\bar{\sigma}_{si}(q, v)$ , calculadas y escaladas a los resultados de  $H^+ + H_2$ , empleando la ley de escala precedente. Vemos que el ajuste que se propone es algo peor que en el caso de ión átomo, por las razones indicadas.

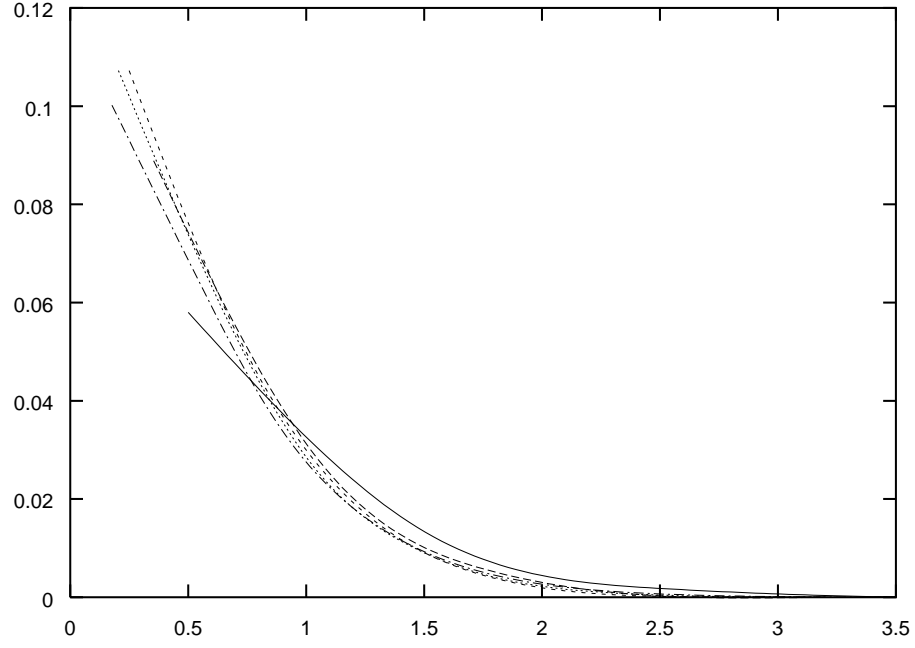


Figura 6.7: Probabilidades de ionización modificadas,  $P'_i(b')$ , frente a  $b'$  (ver ec. (5.2.2)) a  $v = 8u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P_{H^+}$ , (— — —)  $P_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P_{Be^{4+}}$ , ( $\cdot \cdot \cdot$ )  $P_{C^{6+}}$  y ( $- \cdot -$ )  $P_{O^{8+}}$ .

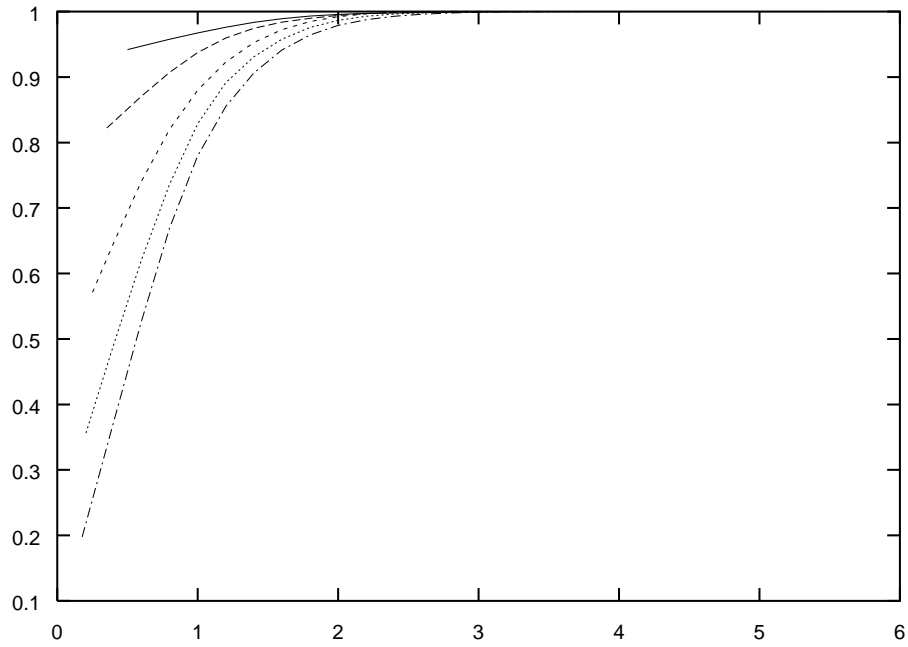


Figura 6.8: Probabilidades elásticas,  $P_e(b')$ , frente a  $b'$  a  $v = 8u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P_{H^+}$ , (— — —)  $P_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P_{Be^{4+}}$ , ( $\cdot \cdot \cdot$ )  $P_{C^{6+}}$  y ( $- \cdot -$ )  $P_{O^{8+}}$ .

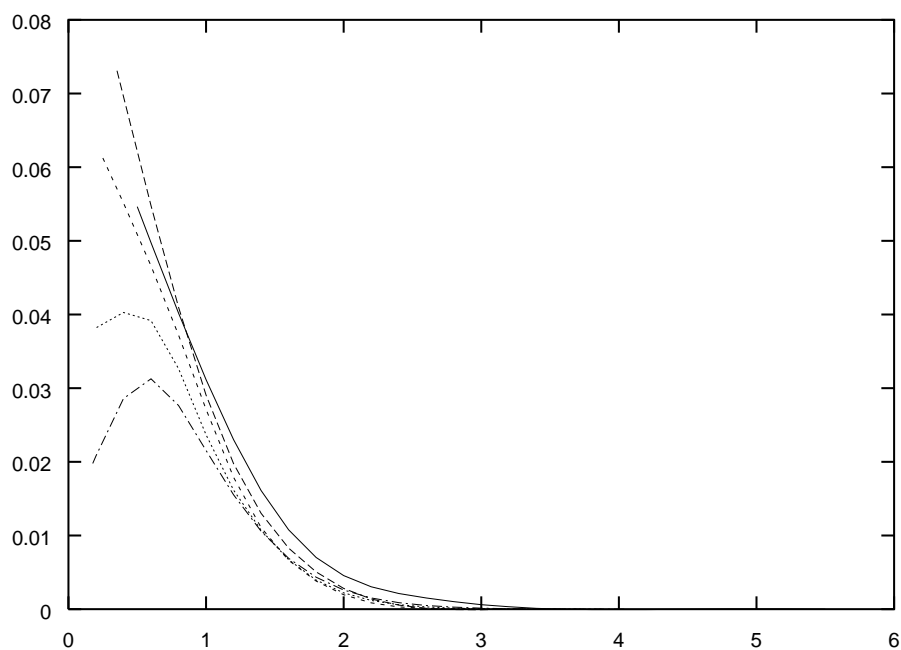


Figura 6.9: Producto de Probabilities,  $P_i P_e / q$  frente a  $b'$  a  $v = 8 u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P_{H+}$ , (---)  $P_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P_{Be^{4+}}$ , ( $\cdots$ )  $P_{C^{6+}}$  and ( $-\cdot-$ )  $P_{O^{8+}}$ .

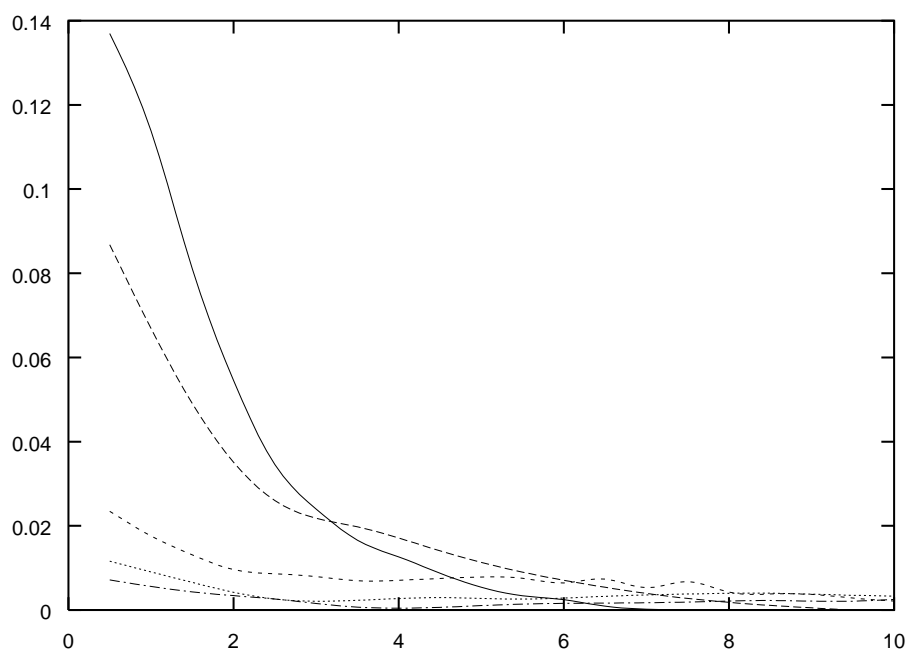


Figura 6.10: Probabilidades de ionización comparadas,  $P_i(b)$ , a  $v = 1 u.a.$  para distintos proyectiles: (—)  $P_{H+}$ , (---)  $P_{He^{2+}}$ , (- - -)  $P_{Be^{4+}}$ , ( $\cdots$ )  $P_{C^{6+}}$  and ( $-\cdot-$ )  $P_{O^{8+}}$ .

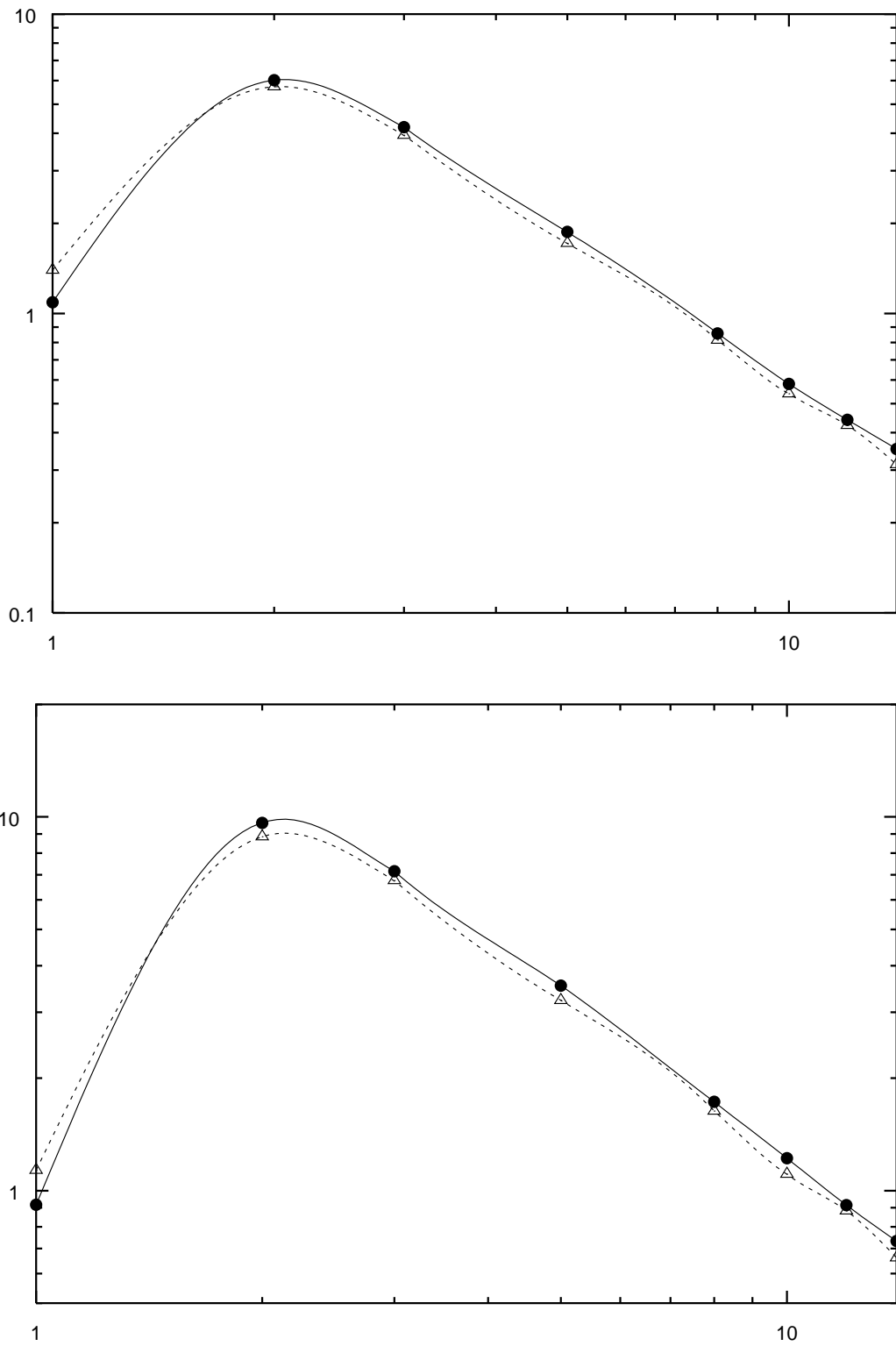


Figura 6.11: Secciones eficaces de ionización simple  $\bar{\sigma}_{si}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $\text{H}^+$  empleando la ec. (6.2.1) (---) para  $\text{He}^{2+}$  (arriba) and  $\text{Li}^{3+}$  (abajo) en colisión con  $\text{H}_2$ .

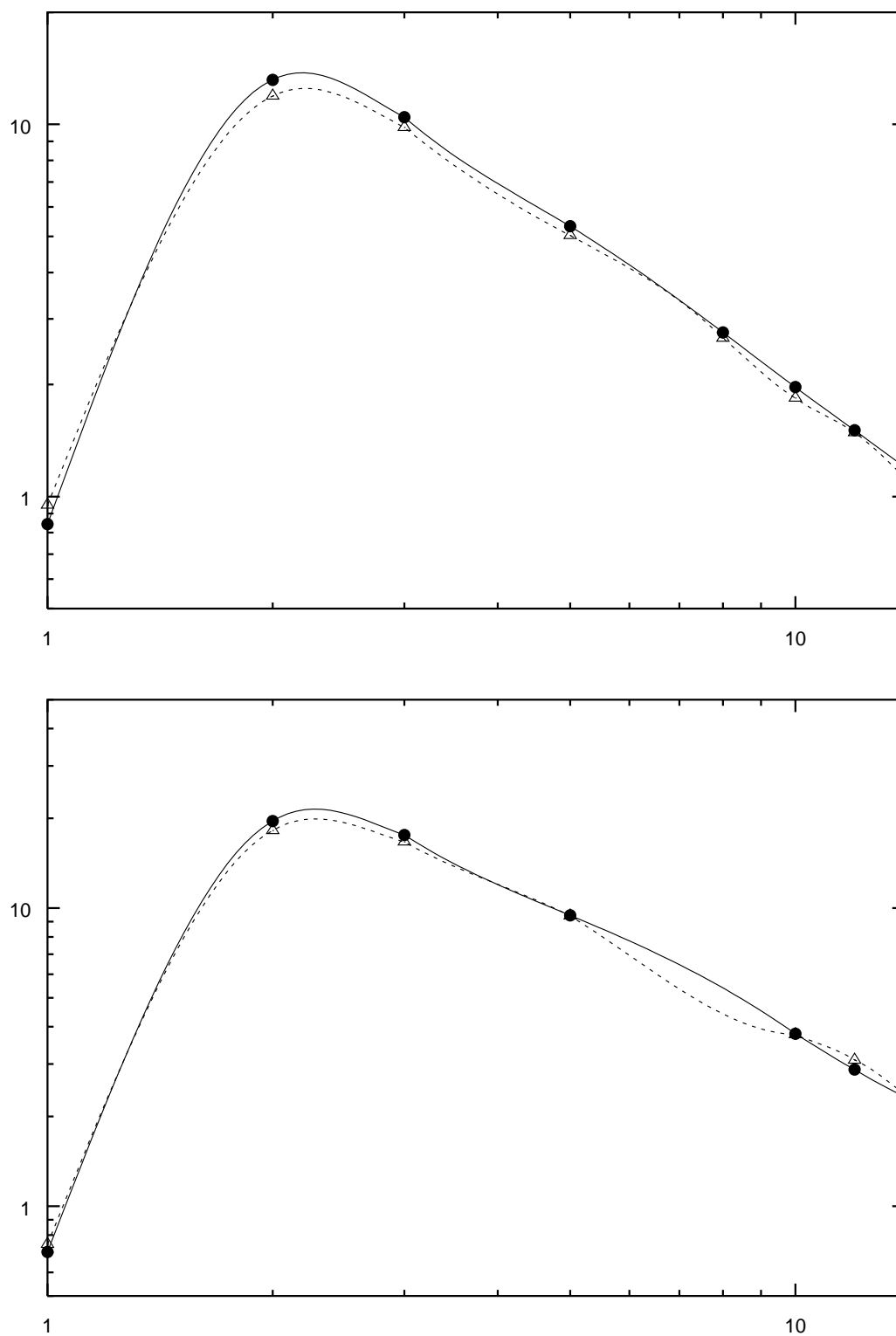


Figura 6.12: Secciones eficaces de ionización simple  $\bar{\sigma}_{si}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $\text{H}^+$  empleando la ec. (6.2.1) (---) para  $\text{Be}^{4+}$  (arriba) and  $\text{C}^{6+}$  (abajo) en colisión con  $\text{H}_2$ .



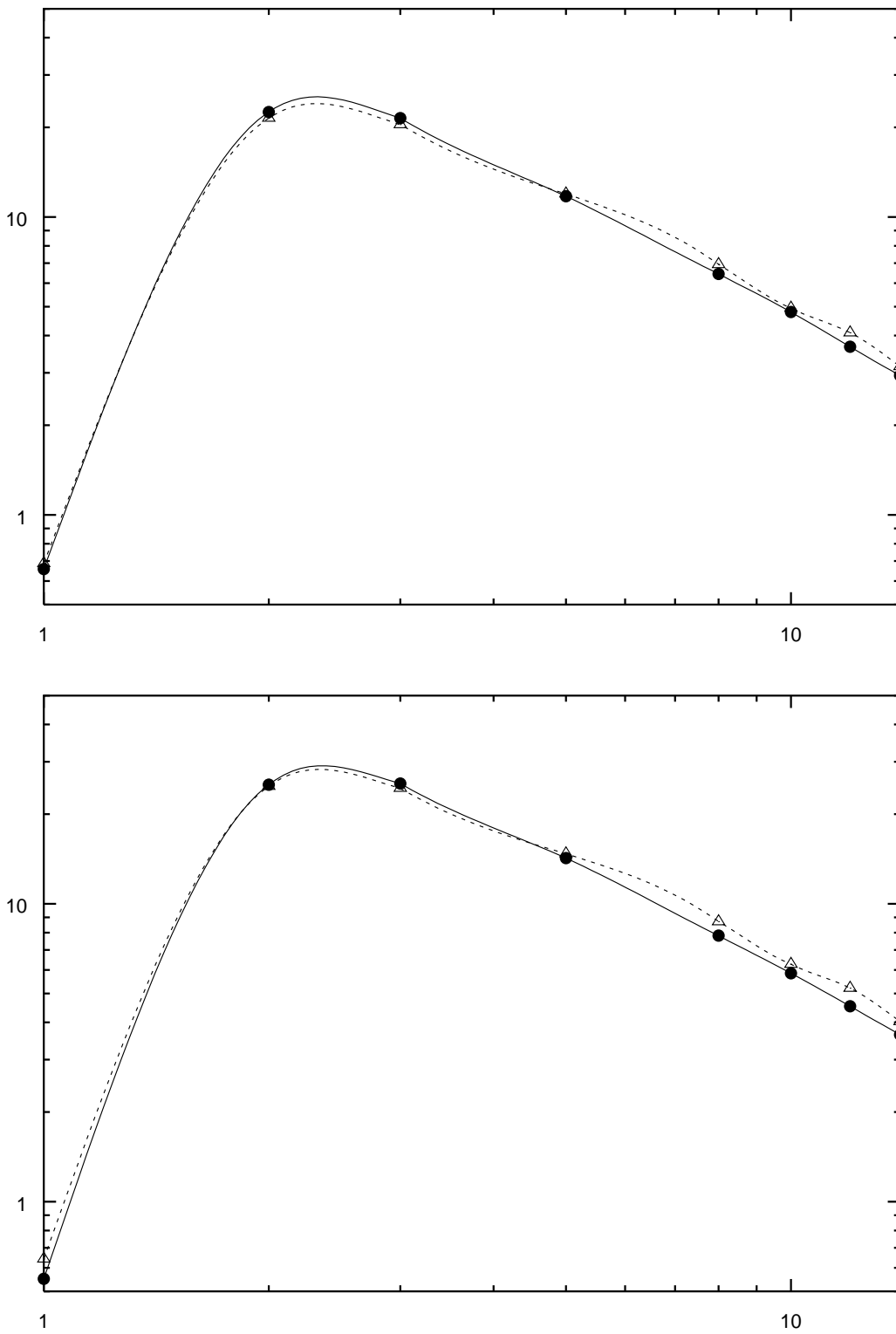


Figura 6.13: Secciones eficaces de ionización simple  $\bar{\sigma}_{si}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $H^+$  empleando la ec. (6.2.1) (---) para  $N^{7+}$  (arriba) and  $O^{8+}$  (abajo) en colisión con  $H_2$ .

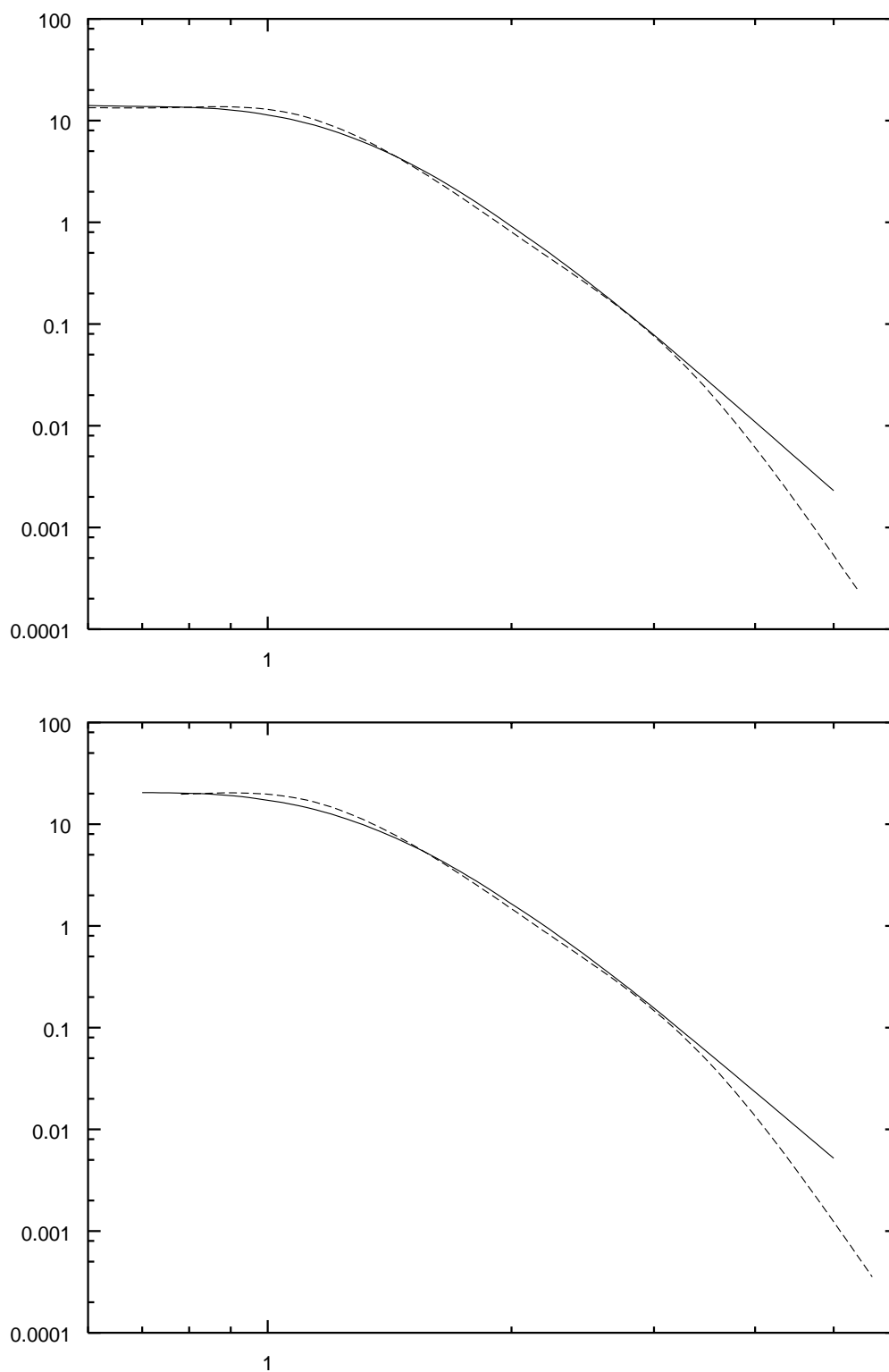


Figura 6.14: Secciones eficaces de captura simple  $\bar{\sigma}_{sc}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $\text{H}^+$  empleando la ec. (6.2.2) (---) para  $\text{He}^{2+}$  (arriba) and  $\text{Li}^{3+}$  (abajo) en colisión con  $\text{H}_2$ .

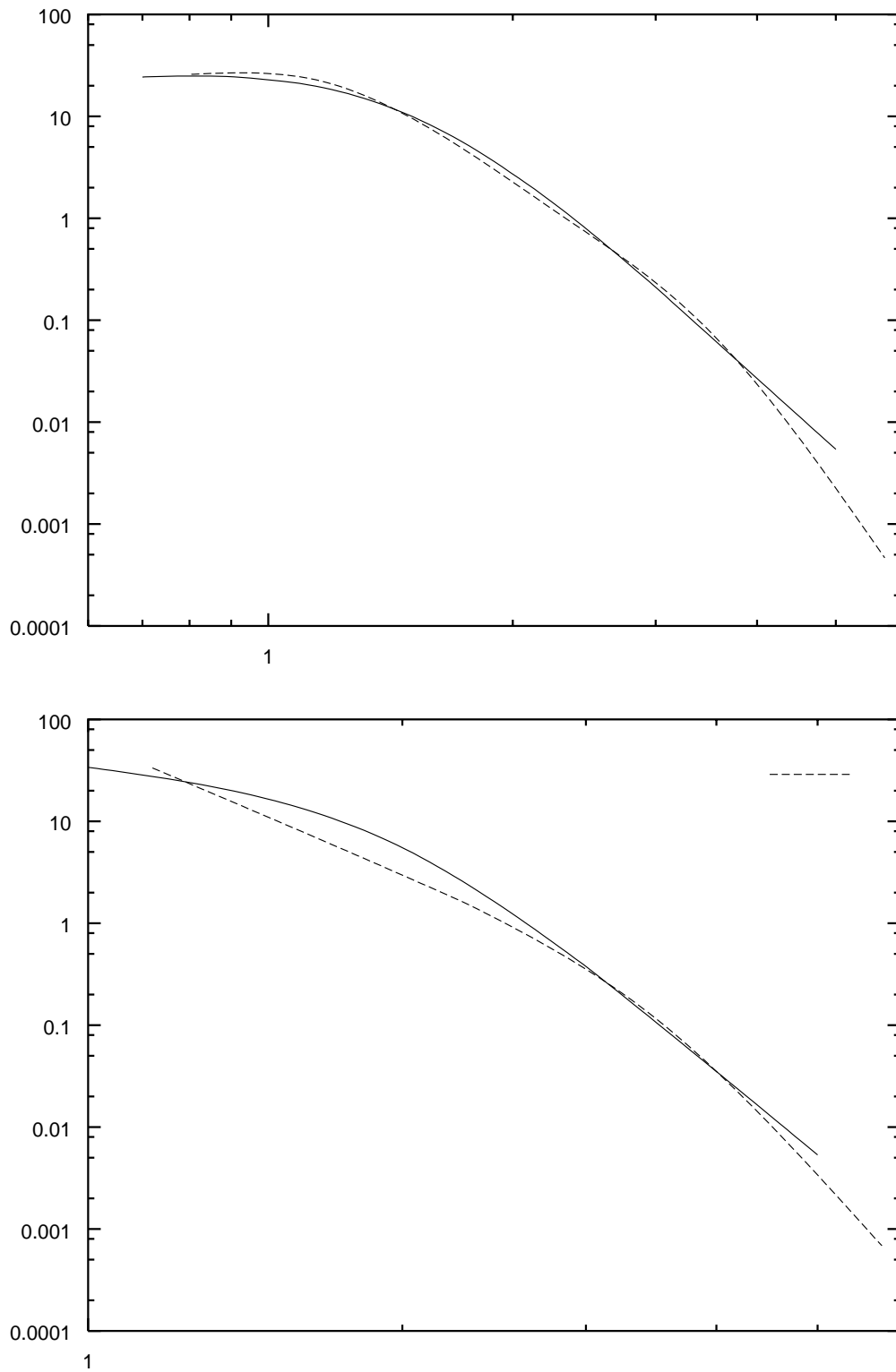


Figura 6.15: Secciones eficaces de captura simple  $\bar{\sigma}_{sc}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $\text{H}^+$  empleando la ec. (6.2.2) (---) para  $\text{Be}^{4+}$  (arriba) and  $\text{C}^{6+}$  (abajo) en colisión con  $\text{H}_2$ .

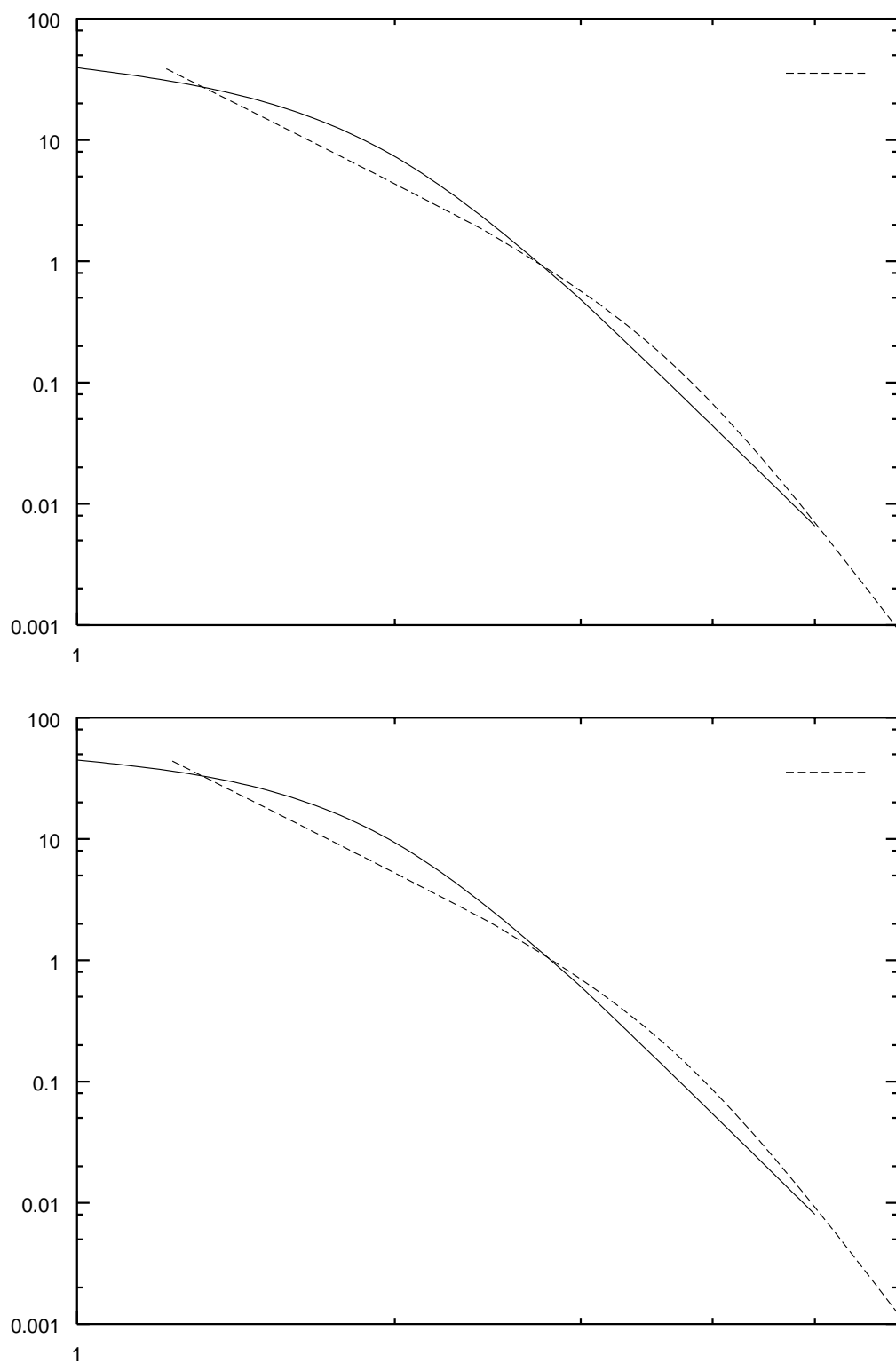


Figura 6.16: Secciones eficaces de captura simple  $\bar{\sigma}_{sc}$ : calculadas (—) y escaladas a los resultados del  $H^+$  empleando la ec. (6.2.2) (---) para  $N^{7+}$  (arriba) and  $O^{8+}$  (abajo) en colisión con  $H_2$ .

### 6.2.2 Captura

En la tabla 7. mostrábamos las secciones eficaces de captura simple  $\bar{\sigma}_{sc}$  y doble captura  $\bar{\sigma}_{dc}$  para las colisiones estudiadas. Hemos obtenido un ajuste empírico para  $\bar{\sigma}_{sc}$ , que es, cuasilinear en  $q$ , como en el caso de ión átomo:

$$\bar{\sigma}_{sc}(q, v) = \bar{\sigma}_{sc}(1, v') \cdot q^{0.95} \quad (6.2.3)$$

con  $v' = vq^{0.1}$ . En las figuras 6.14,15,16 se muestra la comparación de  $\bar{\sigma}_{sc}$  calculadas y escaladas a los resultados del  $H^+$  a partir de la relación (6.2.2). El acuerdo es peor que en el caso colisiones ión átomo, y no permite la extrapolación de menores a mayores velocidades.

## 6.3 Aplicación a iones vestidos

En este apartado mostramos una comparación semejante a la realizada para colisiones ión átomo entre las secciones calculadas (y medidas) para colisiones de proyectiles desnudos y las determinadas experimentalmente con iones vestidos y el mismo blanco.

### 6.3.1 Ionización

Se comparan las secciones eficaces medidas experimentalmente por Shah *et al.* [81, 83] para proyectiles vestidos colisionando con  $H_2$  con las resultantes de la colisión de proyectiles desnudos de la misma carga colisionando con el mismo blanco. En las figuras 6.17a,b y 6.18a,b se ilustran las secciones  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{ti}$  (suma de las secciones eficaces de ionización simple y doble más la ionización captura<sup>5</sup>) para  $A^+$ ,  $A^{2+}$ ,  $A^{3+}$  and  $A^{4+}$  con  $A = H, He, Li, C, N$  y  $O$ . Como en los casos anteriores, dada la inexactitud (sobrestimación) de nuestros resultados para procesos dobles, presentamos nuestros datos incluyendo y sin incluir la contribución  $\bar{\sigma}_{au}$  de la autoionización en la sección  $\bar{\sigma}_{ti}$  medida (ver 6.1).

En general, como sucedía en el caso de ión átomo, para  $v_{max} \leq v \leq 4a.u.$  nuestros resultados clásicos presentan un buen acuerdo con los correspondientes

---

<sup>5</sup>Recuérdese que en los datos experimentales este proceso lleva añadido el de autoionización, para  $q > 1$ .

experimentales, independientemente del proyectil colisionante, lo que significa que las secciones para distintos iones con la misma carga iónica  $q$  son muy semejantes, y las secciones eficaces de ionización solo dependen de  $q$  para velocidades superiores a la asociada a su máximo.

La misma explicación que se daba en ión átomo para justificar el desacuerdo a bajas velocidades es aplicable en estas colisiones: el proceso de ionización podría estar realzado por un efecto de correlación que involucraría interacciones directas electrón electrón, en lugar de un efecto global de penetración debido a la carga nuclear efectiva. Este efecto ligeramente es menor para iones vestidos ( $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{C}^{2+}$ ) de capa interna  $n = 1$ , es decir aquellos que tienen una extensión espacial menor. Sin embargo, en el presente caso, obtenemos que la subestimación hallada en nuestros cálculos es compensada por la sobreestimación lograda al añadir  $\bar{\sigma}_{au}$ . Por ello, el acuerdo entre nuestros datos incluyendo el término de autoionización, y el experimento para iones vestidos en la fig. 6.17b, y en menor medida en 6.18, es obviamente fortuito.

### 6.3.2 Captura

En este apartado comparamos la suma de las secciones eficaces de captura simple y la ionización captura,  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$ , de colisiones de un ión desnudo con  $\text{H}_2$  frente a los datos experimentales de Shah *et al.* [78, 79] para  $\text{A}^+$ ,  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{A}^{3+}$  y  $\text{A}^{4+}$  donde  $\text{A}=\text{H}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{B}$  y  $\text{C}$ . Estas comparaciones quedan ilustradas en las figs. 6.19a,b y 6.20a,b. La comparación es análoga a la encontrada para colisiones ión átomo: obtenemos secciones eficaces muy superiores en el caso de la colisión  $\text{Li}^+ + \text{H}_2$ , mejor acuerdo para proyectiles de carga iónica  $q = 2$ , y una mejora general a medida que se aumenta el estado de carga del proyectil. La razón, como en ión átomo, es: una menor interacción e interpenetración entre las nubes electrónicas del blanco y del proyectil cuando aumenta  $q$ . Por otro lado, resulta difícil de explicar que para cualquier estado de carga del proyectil  $\text{C}^{q+}$ , los datos experimentales son algo más bajos que para otros iones. Al igual que para la ionización, damos resultados con y sin la contribución debida a la autoionización en los casos en que el experimento incluye  $\bar{\sigma}_{ti}$ .

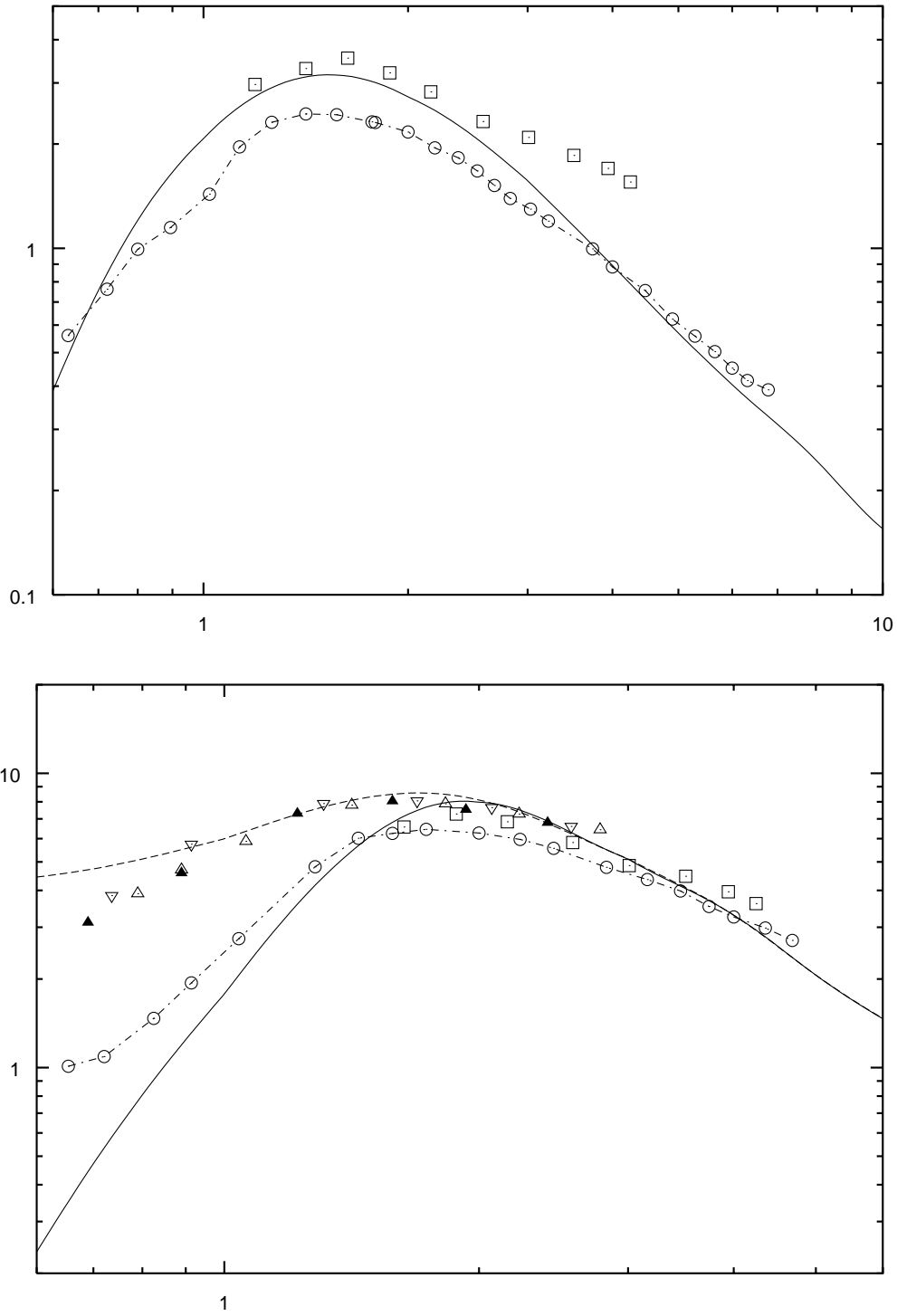


Figura 6.17: **a.**  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{ti}$ : resultados clásicos (—) para  $\text{H}^+ + \text{H}_2$ ; medidas de Shah *et al.* para:  $\odot$   $\text{H}^+$ ,  $\square$   $\text{Li}^+$ .

**b.** resultados clásicos  $\text{He}^{2+} + \text{H}_2$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; medidas de Shah *et al.* para:  $\odot$   $\text{He}^{2+}$ ,  $\square$   $\text{Li}^{2+}$ ,  $\triangle$   $\text{C}^{2+}$ ,  $\nabla$   $\text{N}^{2+}$  ( $\blacktriangledown$ ) y  $\text{O}^{2+}$  (triángulo negro).

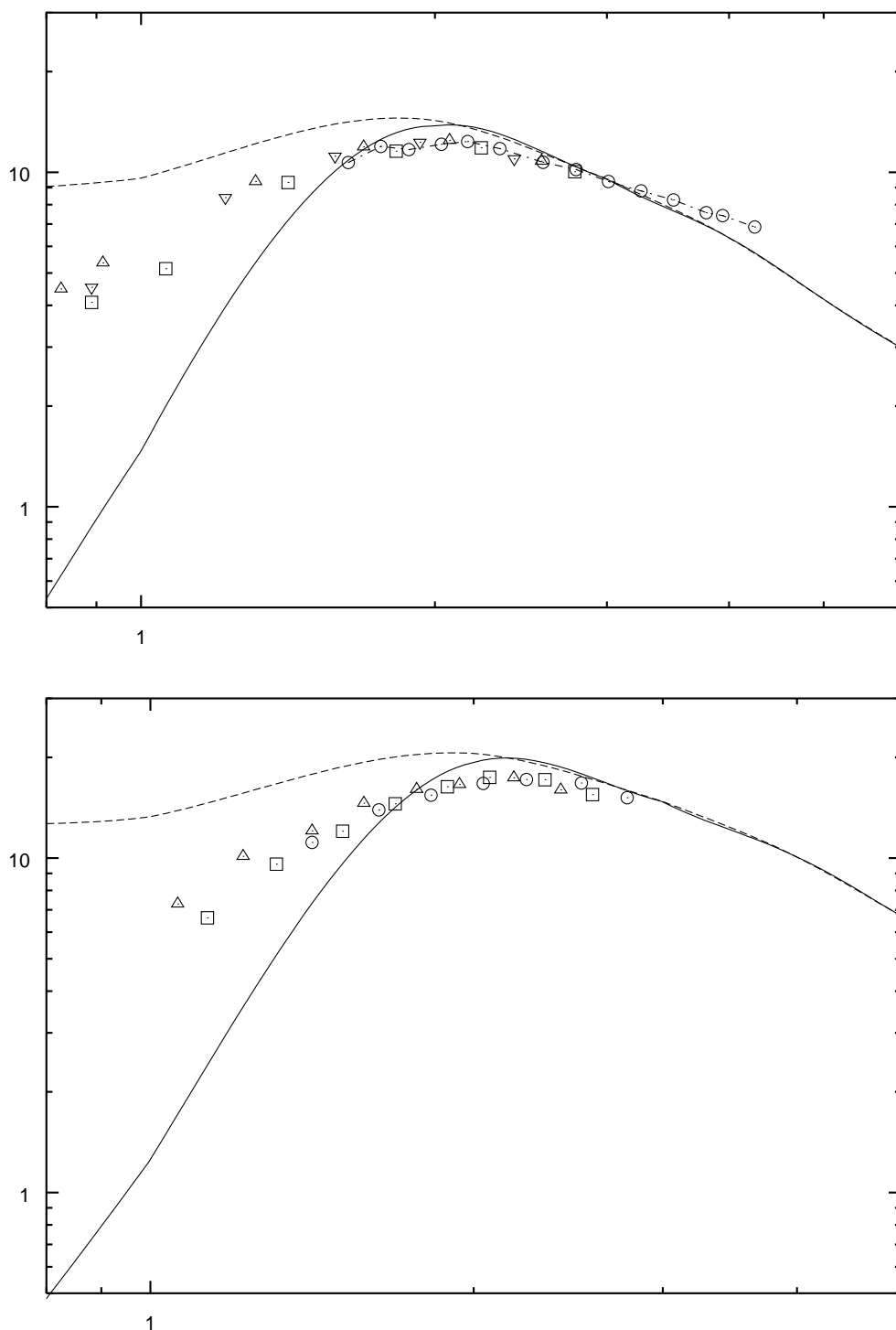


Figura 6.18: **a.**  $\bar{\sigma}_{si} + \bar{\sigma}_{di} + \bar{\sigma}_{ti}$ : resultados clásicos para  $\text{Li}^{3+} + \text{H}_2$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; medidas de Shah *et al.* para:  $\text{Li}^{3+}$  ( $\odot$ ),  $\text{C}^{3+}$  ( $\square$ ),  $\text{N}^{3+}$  ( $\triangle$ ) y  $\text{O}^{3+}$  ( $\nabla$ ).

**b.** resultados clásicos para  $\text{Be}^{4+} + \text{H}_2$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; medidas de Shah *et al.* para:  $\text{C}^{4+}$  ( $\square$ ),  $\text{N}^{4+}$  ( $\odot$ ) y  $\text{O}^{4+}$  ( $\triangle$ ).



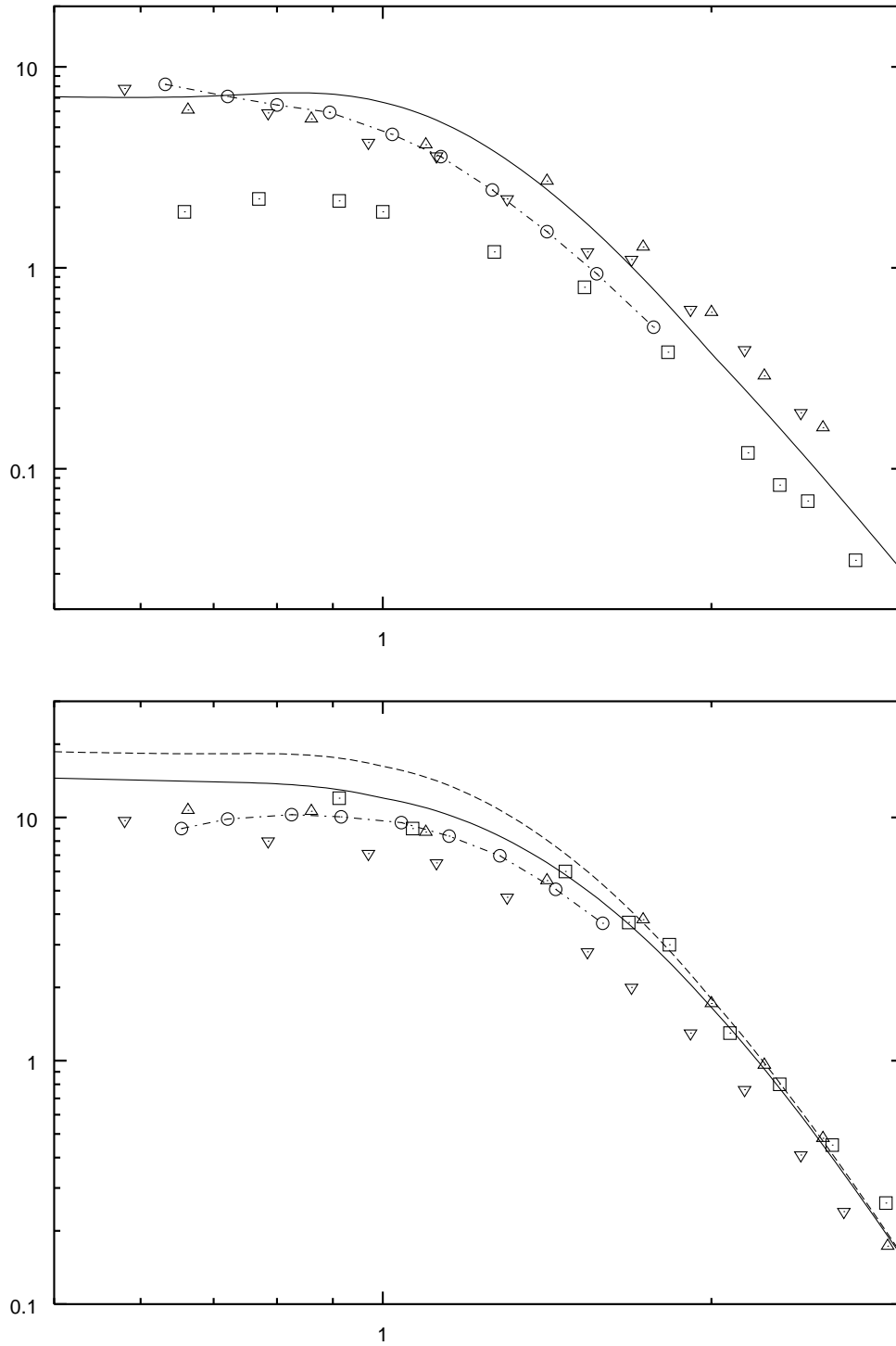


Figura 6.19: **a.**  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$ : resultados clásicos (—) para  $H^+ + H_2$ ; medidas de Shah *et al.* for:  $H^+$  ( $\odot$ ),  $Li^+$  ( $\square$ ),  $B^+$  ( $\triangle$ ) y  $C^+$  ( $\nabla$ ).

**b.** Resultados clásicos para  $He^{2+} + H_2$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; medidas de Shah *et al.* para:  $He^{2+}$  ( $\odot$ ),  $Li^{2+}$  ( $\square$ ),  $B^{2+}$  ( $\triangle$ ) y  $C^{2+}$  ( $\nabla$ ).

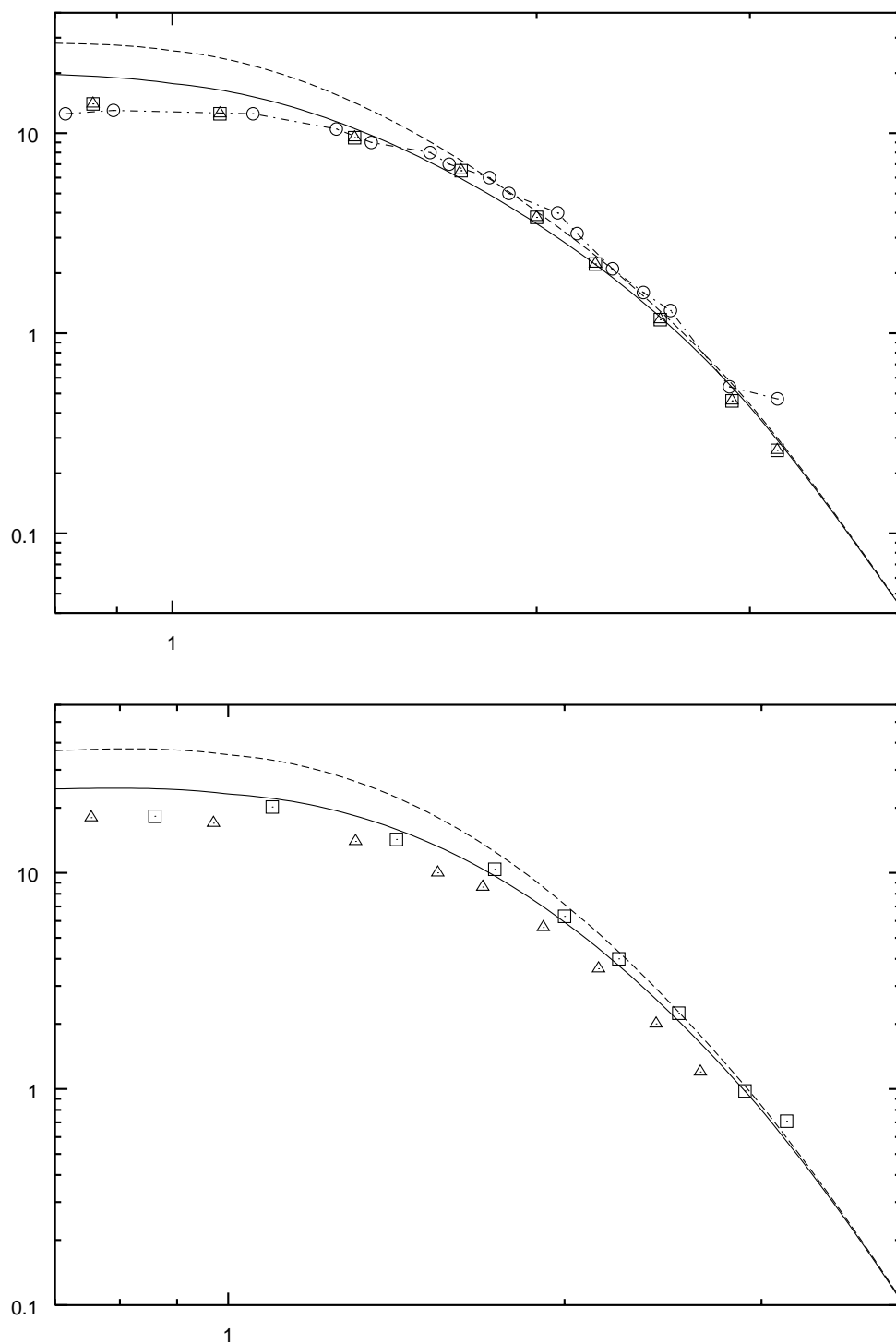


Figura 6.20: **a.**  $\bar{\sigma}_{sc} + \bar{\sigma}_{ti}$ : resultados clásicos para  $\text{Li}^{3+} + \text{H}_2$  sin (—) y con (---) la contribución debida a la autoionización; medidas de Shah *et al.* para:  $\text{Li}^{3+}$  ( $\odot$ ),  $\text{B}^{3+}$  ( $\square$ ), y  $\text{C}^{3+}$  ( $\triangle$ ).

**b.** Resultados clásicos para  $\text{Be}^{4+} + \text{H}_2$  con (—) y sin (---) autoionización, medidas de from Shah *et al.* para:  $\text{B}^{4+}$  ( $\square$ ),  $\text{C}^{4+}$  ( $\triangle$ ).

# Capítulo 7

## Conclusiones

Esta tesis pretende responder a algunas cuestiones planteadas en el tratamiento de colisiones ión átomo e ión molécula a energías intermedias, y proporcionar datos sobre secciones eficaces de ionización y captura que puedan utilizarse en el tratamiento de los plasmas de fusión tipo tokamak. Ambos aspectos están relacionadas pues la comparación con experimentos y otras teorías muestra la relevancia de los mecanismos descritos, y a su vez el estudio de éstos nos ha permitido desarrollar un modelo simple para tratar colisiones ión molécula, y contrastar nuestros resultados con experimentos realizados con proyectiles ‘vestidos’ (capas internas ocupadas).

El primer aspecto se refiere a la descripción de los procesos de ionización utilizando métodos clásicos. Para resolver la controversia aparecida en los últimos años sobre los diferentes mecanismos a bajas velocidades, hemos empleado una nueva herramienta: los diagramas de flechas, que permiten visualizar simultáneamente las posiciones y los momentos de los electrones ionizantes; los trabajos previos han considerado estas magnitudes por separado, lo cual no permitía comprender los mecanismos. A este respecto, hemos encontrado que el proceso de ionización consiste en una polarización inicial de la nube electrónica en la dirección del proyectil y conservando su giro, con un efecto variable según la velocidad del proyectil. Si ésta es lo suficientemente baja, la nube electrónica ionizante, en la zona internuclear, se va adaptando a la forma de la superficie del potencial debido a los núcleos, de modo que, a partir de unas distancias internucleares de unas pocas unidades atómicas (5-10 *u.a.*), está prácticamente localizada en la región en torno al centro de fuerzas (punto de silla del potencial, donde el electrón se encuentra sometido a una fuerza por el núcleo blanco

igual y de sentido contrario a la que le somete el núcleo proyectil). Este mecanismo puede denominarse ionización de punto de silla (SPI). A altas energías, el mecanismo de ionización es diferente: el proyectil pasa tan deprisa que la nube electrónica girante aparece prácticamente en una sola región del espacio, situada en torno al blanco. Este mecanismo es conocido como mecanismo de ionización directa a alta energía. A velocidades intermedias, la nube girante se ‘encuentra’ con el proyectil por lo que la interacción efectiva electrón proyectil es mayor, surgiendo fuertes choques entre ambos, de forma que se obtiene una distribución semejante a la de bajas velocidades complementada con una estructura de ‘medialuna’, que se traslada en la dirección de  $\mathbf{v}$ .

Otra de las motivaciones de esta tesis es proporcionar información sobre el llamado ‘carácter molecular’ y sobre la parte ‘no molecular’ de la ionización, que debe ser correctamente representada mediante *pseudoestados* en desarrollos tipo ‘close-coupling’. Para ello, hemos aplicado la idea original de Bandarage y Parson [16], pasando a un sistema de referencia de núcleos fijos, y diferenciando entre electrones ionizantes de tipo ‘molecular’ (ligados en este sistema) y ‘no molecular’ (no ligados). Hemos encontrado a velocidades de colisión suficientemente pequeñas,  $v < 1u$ , .a., que el mecanismo de ionización viene determinado por las distribuciones moleculares (denotadas por  $\rho_-^i$ ). A distancias internucleares pequeñas, una parte de la nube electrónica polarizada, dada por  $\rho_-^i$ , no es capturada por el proyectil, y para  $t > 0$ , la forma de  $\rho_-^i$  viene definida por la forma de la parte de silla del potencial nuclear. A energías superiores el papel del centro de fuerzas decae, y los electrones pasan rápidamente a ser no moleculares. El mecanismo SPI a bajas energías es entonces sustituido por un mecanismo de ionización directa. En la parte ‘molecular’, los electrones están ligados artificialmente a los núcleos, en la aproximación de Born-Oppenheimer, y no porque giren alrededor de uno, o ambos núcleos con un movimiento ligado. El papel de la ionización molecular es más importante a energías de colisión bajas, lo que podría ser una justificación de éxito del tratamiento molecular de la ionización realizado por aproximaciones tales como ‘cruces escondidos’ [19, 20] y ‘close-coupling’ [5, 17]. En el transcurso del trabajo realizado para esta tesis, se ha obtenido suficiente información sobre densidades espaciales y de momento de la nube electrónica ionizante en colisiones ión átomo, para orientar la

construcción de *pseudoestados* en el primer cálculo convergente de secciones eficaces de ionización realizado empleando el método molecular [57].

Esta información sobre las densidades de las funciones de onda que deben representar la ionización se complementa con la que corresponde a su fase, es decir, el llamado *factor de traslación*. Para describir la ionización, hemos encontrado que este factor tiene que ser de tipo ‘explosivo’ (también usado por otros autores como Solov’ev *et al.* [19]): salvo a pequeñas distancias internucleares, todo el proceso de ionización consiste en una expansión cuasiuniforme y libre (explosión) de la nube electrónica. Para representar dicha expansión son necesarios *pseudoestados*, si se utiliza un factor de traslación usual (conteniendo una función de interpolación o ‘switching’, o bien, la forma de ondas planas). Curiosamente, si se utiliza el nuevo factor ‘explosivo’ encontramos que se puede describir toda la nube ionizante en términos de estados moleculares ligados. Esta conclusión aparentemente positiva puede acarrear, en la práctica, varias dificultades, entre ellas, el problema de distinción, entre las probabilidades de ionización y captura (representadas ambas por estados moleculares). Otra dificultad, en este caso técnica, es la no eliminación de los acoplamientos rotacionales residuales en el límite de largas distancias internucleares [56]. Sin embargo, muy recientemente han aparecido unos resultados de Sidky [114] tipo ‘close-coupling’ bicéntricos en los que este factor ‘explosivo’ ha sido implementado resultando que en el caso mecanocuántico, la ionización también es una expansión libre, lo que confirma uno de los principales resultados de esta tesis.

Respecto a la relevancia física de nuestras conclusiones, debe tenerse en cuenta la recurrente crítica a los cálculos clásicos por no reflejar características cuánticas, tales como el efecto túnel o de penetración, que están referidas a propiedades de la función de onda en zonas clásicamente prohibidas. Es claro que para algunos procesos, y en determinados dominios de energías, estos efectos serán importantes, e incluso, fundamentales. Sin embargo, en lo que se refiere a la determinación de secciones eficaces de ionización, hemos comprobado que estos efectos tienen mucha menor importancia de lo que se había supuesto hasta ahora. Por ejemplo, el mal comportamiento de las secciones eficaces clásicas en el umbral era justificado por que el método no tenía en cuenta el efecto túnel. Hemos comprobado que esto no ocurre cuando se emplea una función de distribución *hidrogenoide*, en lugar de una

microcanónica, lo que ha quedado reflejado, no solo en el buen comportamiento de las secciones eficaces totales, sino también en las parciales, y en las probabilidades. Otra crítica era que los métodos clásicos no funcionaban a altas energías; este trabajo muestra lo contrario, cuando se emplea una distribución inicial *hidrogenoide* al menos, en el amplio rango de energías considerado aquí.

Para llegar a estas conclusiones, además del estudio de colisiones de proyectiles de Helio con blancos de Hidrógeno, se han realizado cálculos para una serie de sistemas  $A^{q+} + H$ , con  $q = 1, 2, 3, 4, 6, 7$  y  $8$ , y se ha encontrado un buen acuerdo con los correspondientes datos experimentales. Para una utilización práctica, nuestros resultados han sido ajustados a una función empírica, que nos permite comprobar como los mecanismos estudiados se extienden para otros proyectiles. Así, a alta velocidad se ha visto que el comportamiento de las secciones es proporcional a la carga del proyectil al cuadrado mientras que a bajas energías cada parte del mecanismo de ionización se escala de un modo diferente. Debe notarse que estos resultados se aplican directamente a colisiones con blancos de D y T, las secciones eficaces escaladas proporcionan de forma compacta una base de datos muy útil en el estudio del equilibrio de los plasmas de fusión.

Dado el interés (por falta de datos) de secciones eficaces para blancos de  $H_2$  (DT,  $D_2$  y  $T_2$ ) y como extensión al caso de colisiones ión átomo, hemos realizado un tratamiento paralelo para colisiones ión molécula. Se ha empleado un método sencillo para describir el blanco,  $H_2$ : un hamiltoniano efectivo (basado en un solo dato físico, el potencial de ionización) y el *modelo de partículas independientes*. La justificación del método se intuye a partir de lo observado en la forma de las probabilidades de transición  $P(b)$  y de los mecanismos de ionización ilustrados en este trabajo. Como se ha mostrado, tanto la ionización como la captura son procesos que van precedidos de una polarización de la función de onda del blanco, y este efecto tiene lugar en la zona ‘externa’ a la zona ‘molecular’, esto es en torno a  $1u.a.$  para  $H_2$ . Por tanto, para el tratamiento de procesos que tienen lugar a distancias no muy pequeñas, basta representar la interacción electrón- $H_2^+$  con un potencial efectivo que describa correctamente el potencial de ionización de  $H_2$ . Se han comparado nuestras secciones eficaces con resultados experimentales y teóricos, encontrándose un buen acuerdo para procesos simples, mientras que para procesos dobles el *modelo*

*de partículas independientes* produce una sobreestimación de los datos. Por tanto, cuando las medidas vienen determinadas principalmente por procesos bielectrónicos (bajas velocidades,  $v < 1u.a.$ ), nuestros resultados sobrestiman los experimentales. Finalmente, se han presentado unas leyes de escala empíricas análogas al caso de ión átomo, pero más difícilmente interpretables, para las secciones eficaces de ionización simple y captura simple.

Como conclusión general sobre la metodología empleada: para obtener secciones totales y parciales de ionización y captura a energías intermedias en colisiones con un solo electrón activo, el método clásico utilizado en esta tesis es fácil de programar, muy sencillo de utilizar, fiable en la exactitud de los resultados, y proporciona información detallada sobre los mecanismos de cada proceso. En este sentido, hemos simplificado el método CTMC usual al emplear la aproximación de *parámetro de impacto*, y lo hemos mejorado al emplear una función de distribución inicial más acorde con las densidades cuánticas, sin incrementar el tiempo de cálculo. En cuanto a las limitaciones, la principal es que es difícil introducir mejoras. Así, la extensión del método para incluir efectos de correlación electrónica (importantes cerca del umbral de ionización, para más de un electrón) no es fácil. En cuanto a las colisiones ión molécula, aunque es bastante prometedora la exactitud del modelo aplicado a blancos de  $H_2$ , utilizando un hamiltoniano efectivo monocéntrico, no es fácil la generalización empleando un modelo clásico para  $H_2$  que incluya efectos a dos centros y dos electrones, que nos permita, en particular, tratar la disociación.





# Apéndice A

## Definición de los histogramas

Al emplear una función de distribución discreta o puntual, tal y como la hemos definido en la ecuación (2.3.18), lo que se obtiene son *histogramas* de las distribuciones espaciales y de momento. Por ello, para tener una descripción cuasicontinua de la dinámica es necesaria una estadística empleando un número elevado de partículas  $N$ .

Para determinar dichas distribuciones hemos definido unos *histogramas* de la siguiente manera: dado un determinado intervalo (ya sea de posición o momento) de longitud  $L$  dividido en  $m$  cajas de longitud  $\delta$ , de forma que  $m\delta = L$ , definimos la probabilidad para un proceso dado por caja  $x_i$  como:

$$P(x_i) = \frac{N(x_i)}{N} \quad (\text{A.0.1})$$

con  $\sum_i^m P(x_i) = 1$ , donde  $N$  es el número de electrones que describen nuestra estadística, generalmente  $N = 20000$ , como se ha dicho en el apartado **2.3.1**. Llamando  $\rho(x)$  a correspondiente densidad de probabilidad se tiene que la aproximación de los *histogramas* implica:

$$1 = \int dx \rho(x) \approx \sum_i^m \rho(x_i) \Delta x_i = \delta \sum_i^m \rho(x_i) \quad (\text{A.0.2})$$

lo que nos lleva a la relación entre densidad y probabilidad:

$$\rho(x_i) = \frac{P(x_i)}{\delta} \quad (\text{A.0.3})$$

que es lo que representaremos.



## Apéndice B

# Construcción de una función de distribución microcanónica y su uniformidad

### B.1 Variables aleatorias seleccionadas

En la práctica, la construcción de una función de distribución microcanónica a partir de variables aleatorias,  $A_o(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , definidas como:

$$\varrho_M(A_o) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \delta(A - A_o) \quad (\text{B.1.1})$$

es muy sencilla cuando tales variables nos proporcionen unas densidades uniformes  $\varrho_M(A_o) = cte$ , y verifiquen

$$\int dA_o \varrho_M(A_o) = 1 \quad (\text{B.1.2})$$

es decir, según aumentemos en número de valores de la variable  $A_o$ ,  $N$ , el correspondiente histograma será vez más uniforme. Para construir una función de distribución microcanónica en el espacio de las fases necesitamos seis variables. Por el planteamiento del problema conocemos una, la energía inicial del sistema  $E$ ; queda por tanto, buscar cinco variables aleatorias escogidas de tal modo que verifiquen la relación (B.1.1). Para generarlas computacionalmente se tomarán secuencias de números aleatorios dentro del intervalo (0,1) hasta obtener una representación suficientemente uniforme de la función de distribución inicial en cada variable. Hemos

elegido las cinco siguientes:

$$\begin{array}{ccccc} \beta & \cos \theta & \phi & \phi_p & T \\ (0, 1) & (-1, 1) & (0, 2\pi) & (0, 2\pi) & (0, 2\pi) \end{array} \quad (\text{B.1.3})$$

donde  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos polares de  $\mathbf{r}$ ,  $\phi_p$  es el ángulo azimutal de  $\mathbf{p}$ ,  $T$  es el tiempo inicial de giro del electrón en torno al blanco, (el periodo de giro del electrón es  $2\pi$  en *u.a.*) y  $\beta$  es el *parámetro momento angular*, definido de la misma forma que lo hacen Abrines y Percival:

$$\beta = \frac{L^2}{L_{max}^2} \quad (\text{B.1.4})$$

que está uniformemente distribuido en el intervalo (0,1). El valor mínimo de  $L^2$  es cero, y corresponde a una trayectoria rectilínea que une el origen de la elipse con el punto  $R_o = \frac{Z}{|E|}$ . El valor máximo de  $L^2$  se obtiene derivando esta función con respecto a cualquiera de las dos variables,  $r$  o  $p$ , igualando a cero y sustituyendo su resultado en la expresión del hamiltoniano (2.3.23):

$$L_{max}^2 = \frac{Z^2}{2|E|} \quad (\text{B.1.5})$$

y corresponde a una órbita de Kepler circular. Por tanto, para un átomo de hidrógeno, tenemos:  $0 \leq L^2 \leq 1$ .

En la práctica, para obtener el vector de condiciones iniciales en el espacio de las fases,  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ , realizaremos un barrido sobre las variables aleatorias:

$$\beta = \text{aleatorio} \quad (\text{B.1.6})$$

$$\theta = \arccos(-1 + 2 \cdot \text{aleatorio}) \quad (\text{B.1.7})$$

$$\phi = 2\pi \cdot \text{aleatorio} \quad (\text{B.1.8})$$

$$\phi_p = 2\pi \cdot \text{aleatorio} \quad (\text{B.1.9})$$

donde  $r$ ,  $p$  y  $\theta_p$  son las variables que se calcularán en función de las cinco aleatorias. Siguiendo a Abrines y Percival [40] las relacionaremos entre sí en el perihelio, donde  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{p}$  son perpendiculares, con lo que su obtención es muy sencilla. Expresándolas en función de  $\beta$  y de la energía, a partir de las relaciones (2.3.23) y (B.1.4), tenemos:

$$r^2 p^2 = \beta \frac{Z^2}{2|E|} \quad (\text{B.1.10})$$

$$\frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r} = E \quad (\text{B.1.11})$$

despejando las variables que nos interesan, encontramos:

$$r = -\frac{Z}{2E} \left( 1 + \sqrt{1 - \beta} \right) \quad (\text{B.1.12})$$

$$p = \sqrt{2(E + \frac{Z}{r})} \quad (\text{B.1.13})$$

Para el caso del átomo de hidrógeno tenemos:  $1 \leq r \leq R_o = 2$  y  $0 \leq p \leq P_o = 1$ .

La tercera variable,  $\theta_p$ , sustituyendo también en el perihelio, viene dada por:

$$\theta_p = -\arctan \left[ \frac{1}{\tan \theta \cos(\phi - \phi_p)} \right] \quad (\text{B.1.14})$$

Finalmente, las coordenadas asociadas al vector de condiciones iniciales, expresadas en esféricas:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta$$

$$p_x = p \sin \theta_p \cos \phi_p \quad p_y = p \sin \theta_p \sin \phi_p \quad p_z = p \cos \theta_p \quad (\text{B.1.15})$$

Hacemos notar que se ha modificado la resolución del problema respecto de [40], introduciendo como quinta variable aleatoria  $\phi_p$ , en lugar del tercer ángulo de Euler como hacen Abrines y Percival [40] (ver apartado siguiente).

La matriz de condiciones iniciales la expresamos  $Y_i(N, j)$  donde  $N$  es el número de partículas consideradas y  $j$  cada una de las coordenadas de posición y momento ( $j = 1, \dots, 6$ ). De esta forma, se obtiene una distribución discreta del tipo (2.3.18) y que verifica la expresión (2.3.24).

## B.2 Uniformidad de $\varrho_M$ en estas variables

En segundo lugar, veamos que la función de distribución microcanónica construida es *uniforme* en todas las variables aleatorias escogidas.

Empecemos por la más complicada: la independencia de  $\varrho(L_o^2)$  en  $L_o^2$ . Por definición, ver ecuación (B.1.2), tenemos:

$$\varrho(L_o^2) = \int d\mathbf{r} \, d\mathbf{p} \, \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \, \delta(L_o^2 - L^2) \quad (\text{B.2.16})$$

y sabemos que tiene que ha de verificar la ecuación (B.1.2), es decir:

$$\int_0^1 dL_o^2 \varrho(L_o^2) = 1 \quad (\text{B.2.17})$$

donde los límites de integración son  $L_{min}^2 = 0$  y  $L_{max}^2 = 1$ . Como  $L^2 = r^2 p^2 \sin^2 \theta$ , si llamamos  $\mu = \cos \theta$ , tenemos que  $\sin^2 \theta = (1 - \mu^2)$ , en tal caso, la integral puede reescribirse:

$$\begin{aligned} \varrho(L_o^2) &= K_1 \int_{-\infty}^{\infty} dr \epsilon(r) \int_{-\infty}^{\infty} dp \epsilon(p) \\ &\int_{-\infty}^{\infty} d\mu \epsilon(1 - \mu^2) r^2 p^2 \delta(L_o^2 - r^2 p^2 (1 - \mu^2)) \delta\left(E - \frac{p^2}{2m} + \frac{Z}{r}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.2.18})$$

donde  $\epsilon(x)$  es una función de salto,  $K_1 = \frac{8\pi^2}{K}$  y  $K$  es la constante que aparece en la definición de función de distribución microcanónica,  $8\pi^3 Z^3 / (-2E)^{5/2}$ .

Si hacemos uso de la siguiente propiedad de la función delta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx g(x) \delta[f(x)] = \sum_i \frac{g(x_i)}{|f'(x_i)|} \quad (\text{B.2.19})$$

en la que el sumatorio se extiende a todos los valores reales de  $x_i$  para los cuales  $f(x_i)$  se anula, y tomamos:  $g(\mu) = \epsilon(1 - \mu^2)$  y  $f(\mu) = L_o^2 - r^2 p^2 (1 - \mu^2)$ , encontramos que:

$$\begin{aligned} \varrho(L_o^2) &= K_1 \int_{-\infty}^{\infty} dr \epsilon(r) \int_{-\infty}^{\infty} dp \epsilon(p) r^2 p^2 \delta\left(E - \frac{p^2}{2m} + \frac{Z}{r}\right) \sum_{i=1,2} \frac{\epsilon(1 - \mu_i^2)}{2r^2 p^2 |\mu_i|} = \\ &K_1 \int_{-\infty}^{\infty} dr \epsilon(r) \int_{-\infty}^{\infty} dp \epsilon(p) \delta\left(E - \frac{p^2}{2m} + \frac{Z}{r}\right) \epsilon\left(\frac{L_o^2}{r^2 p^2}\right) \left[1 - \frac{L_o^2}{r^2 p^2}\right]^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.2.20})$$

Volviendo a aplicar la igualdad (B.3) y tomando ahora,  $g(p) = \epsilon(p) \left[1 - \frac{L_o^2}{r^2 p^2}\right]^{-1/2}$  y  $f(p) = E - \frac{p^2}{2m} + \frac{Z}{r}$ , encontramos:

$$\begin{aligned} \varrho(L_o^2) &= K_2 \int_{-\infty}^{\infty} dr \epsilon(r) \left[1 - \frac{L_o^2}{2mr^2(E + \frac{Z}{r})}\right]^{-1/2} \left[\frac{2}{m}(E + \frac{Z}{r})\right]^{-1/2} \\ &= K_2 \int_{-\infty}^{\infty} dr \epsilon(r) r [2m(Er^2 + Zr) - L_o^2]^{-1/2} = K_2 \int_{r_-}^{r_+} dr r [2m(Er^2 + Zr) - L_o^2]^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.2.21})$$

con  $K_2 = mK_1$ .

Pero la integral  $\int_{x_-}^{x_+} dx \frac{x}{\sqrt{R}}$ , con  $R(x_{\pm}) = a + bx_{\pm} + cx_{\pm}^2$ ,  $R(x_{\pm}) = 0$  y con  $\pm\sqrt{-\Delta} = 2cx_{\pm} + b$  tiene la siguiente solución:

$$\left[\frac{\sqrt{R}}{c} - \frac{b}{2c\sqrt{-c}} \arcsin\left(\frac{2cx + b}{\sqrt{-\Delta}}\right)\right]_{x_-}^{x_+} = \frac{-b}{2c\sqrt{-c}} (\arcsin(-1) - \arcsin(1)) = \frac{-b\pi}{2c\sqrt{-c}} \quad (\text{B.2.22})$$

independiente de  $a$ . Luego, entonces,

$$\varrho(L_o^2) = \frac{-2mZ\pi}{4mE\sqrt{-2mE}} K_2 = 1 \quad (\text{B.2.23})$$

que es independiente de  $L_o^2$  e igual a 1, lo que verifica la ecuación (A.2).

Veamos ahora, la independencia de  $\varrho(A_o)$  en  $A_o$  para  $A_o = \cos \theta$ . Para ello, partimos de la igualdad siguiente:

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1 \quad (\text{B.2.24})$$

desarrollando  $d\mathbf{r}$  en la expresión anterior, resulta:

$$\left[ \int d(\cos \theta) \right] \left[ \int r^2 dr d\phi \int d\mathbf{p} \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right] = 1 \quad (\text{B.2.25})$$

Por definición,

$$\varrho(\cos \theta) = \int r^2 dr d\phi \int d\mathbf{p} \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad (\text{B.2.26})$$

El valor de la primera integral en (B.2.25), y la segunda integral por (B.2.26) es exactamente  $\varrho(\cos \theta)$ , por lo que:

$$\varrho(\cos \theta) = \frac{1}{2} \quad (\text{B.2.27})$$

La independencia de  $\varrho(A_o)$  para las variables aleatorias  $\phi$  y  $\phi_p$  es análoga y solo la demostraremos para la primera. Utilizando nuevamente coordenadas esféricas, tenemos que:

$$\left[ \int d\phi \right] \left[ \int r^2 dr d(\cos \theta) \int d\mathbf{p} \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right] = 1 \quad (\text{B.2.28})$$

La primera integral vale  $2\pi$ , pues  $\phi$  varía entre 0 y  $2\pi$ , la segunda es  $\varrho(\phi)$ , por tanto,

$$\varrho(\phi) = \frac{1}{2\pi} \quad (\text{B.2.29})$$

que es independiente de  $\phi$ .

En lugar de haber considerado como quinta variable aleatoria  $\cos \theta_p$ , hemos tomado el tiempo  $T$  ( $T = 2\pi \cdot \text{aleatorio}$ ); considerando tiempos aleatorios discretos dentro de un periodo  $(0, 2\pi)$ . Al ser nuestra función de distribución independiente del tiempo, podemos partir de unas coordenadas de posición y momento arbitrarias y dejar evolucionar  $\varrho$  en el tiempo: la función de distribución es uniforme en  $T$ . Para comprobar la exactitud de la distribución obtenida, hemos estudiado la uniformidad de  $\varrho(\cos \theta_p)$  y hemos obtenido que la función de distribución microcanónica es aproximadamente uniforme en torno al valor  $\frac{1}{2}$  en la variable  $\cos \theta_p$  (análogo a la ec. (B.2.27)).





## Apéndice C

# Ley de escala para una función de distribución hidrogenoide

En el método de Hardie y Olson [42] la función de distribución inicial para el átomo de hidrógeno H, con  $Z = 1$  y  $E = -\frac{1}{2}$ , es escrita como superposición de ocho distribuciones microcanónicas que llamaremos *hidrogenoide*:

$$\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 1, -\frac{1}{2}) \equiv \sum_{j=1}^8 \alpha_j \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 1, \mathcal{E}_j) \quad (\text{C.0.1})$$

donde  $\varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 1, \mathcal{E}_j)$  viene dada por la ecuación (2.2.27) con  $Z = 1$ ,  $E = \mathcal{E}_j$ . Las densidades hidrogenoides radiales correspondientes son:

$$\chi_H(r; 1, -\frac{1}{2}) = 4\pi r^2 \int d\mathbf{p} \varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 1, -\frac{1}{2}) \quad (\text{C.0.2})$$

$$\chi_H(p; 1, -\frac{1}{2}) = 4\pi p^2 \int d\mathbf{r} \varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 1, -\frac{1}{2}) \quad (\text{C.0.3})$$

análogamente a las relaciones (2.2.29) y (2.2.30). Los parámetros  $\alpha_j$  y  $\mathcal{E}_j$  de la ecuación (C.0.1) fueron obtenidos ajustando por mínimos cuadrados a la correspondiente densidad espacial cuántica  $\chi_Q(r; 1, -\frac{1}{2})$ , es decir, minimizando la desviación:

$$S_r = \int_0^\infty dr \left[ \chi_H(r; 1, -\frac{1}{2}) - \chi_Q(r; 1, -\frac{1}{2}) \right]^2 \quad (\text{C.0.4})$$

y comprobando que la desviación para la densidad de momentos  $\chi_Q(p; 1, -\frac{1}{2})$ :

$$S_p = \int_0^\infty dp \left[ \chi_H(p; 1, -\frac{1}{2}) - \chi_Q(p; 1, -\frac{1}{2}) \right]^2 \quad (\text{C.0.5})$$

sea suficientemente pequeña.

A partir de la ecuación de Schrödinger, se tienen las siguientes relaciones de escala para las densidades cuánticas:

$$\chi_Q(r; Z, E) = Z \chi_Q(r'; 1, -\frac{1}{2}) \quad (\text{C.0.6})$$

$$\chi_Q(p; Z, E) = Z^{-1} \chi_Q(p'; 1, -\frac{1}{2}) \quad (\text{C.0.7})$$

con  $\mathbf{r}' = Z\mathbf{r}$ , y  $\mathbf{p}' = Z^{-1}\mathbf{p}$ . Por definición se verifica que:

$$\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E) \equiv \varrho_H(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; 1, -\frac{1}{2}) = \sum_{j=1}^8 \alpha_j \varrho_M(\mathbf{r}', \mathbf{p}'; 1, \mathcal{E}_j) \quad (\text{C.0.8})$$

por tanto, tenemos que las correspondientes densidades clásicas radiales también escalan como en las ecuaciones (C.0.6) y (C.0.7), así haciendo uso de (C.0.4) y (C.0.5), se tiene que:

$$\int_0^\infty dr [\chi_H(r; Z, E) - \chi_Q(r; Z, E)]^2 = Z S_r \quad (\text{C.0.9})$$

$$\int_0^\infty dp [\chi_H(p; Z, E) - \chi_Q(p; Z, E)]^2 = Z^{-1} S_p \quad (\text{C.0.10})$$

Por lo tanto, los parámetros de la ecuación (C.0.8),  $\alpha_j$  y  $\mathcal{E}_j$  también minimizan la ecuación (C.0.9), y para  $Z \geq 1$ , la expresión (C.0.10) es suficientemente pequeña. Introduciendo ahora la expresión de la ec. (2.2.27) para distribuciones microcanónicas, por la ecuación (C.0.8) tenemos,

$$\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E) = \sum_{j=1}^8 \alpha_j \frac{(-2\mathcal{E}_j)^{5/2}}{8\pi^3} \delta\left(\frac{p'^2}{2} - \frac{1}{r'} - \mathcal{E}_j\right) \quad (\text{C.0.11})$$

Finalmente, por las propiedades de la función delta,

$$\varrho_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E) = \sum_{j=1}^8 a_j \frac{(-2E_j)^{5/2}}{8\pi^3 Z^3} \delta\left(\frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r} - E_j\right) \equiv \sum_{j=1}^8 a_j \varrho_M(\mathbf{r}, \mathbf{p}; Z, E_j) \quad (\text{C.0.12})$$

con  $a_j = \alpha_j$  y  $E_j = Z^2 \mathcal{E}_j$ , por lo que hemos obtenido una expresión similar a (C.0.1), que ha sido empleada como función de distribución inicial *hidrogenoide* (ec. (2.2.31)). En la práctica se puede utilizar indistintamente esta ecuación introduciendo ocho energías iniciales  $E_j$ , o usar una sola energía de -0.5 Hartree, y posteriormente escalar las coordenadas de acuerdo a la ecuación (C.0.8). En este trabajo se ha empleado el primer procedimiento. Hacemos notar que a partir de  $\bar{\mathcal{E}} = \sum_j \alpha_j \mathcal{E}_j = -\frac{1}{2}$  también obtenemos:  $\bar{E} = \sum_j a_j E_j = -\frac{Z^2}{2} = E$ .

Debe notarse que Abrines y Percival [40] y extensivamente Reinhold y Burgdörfer [51], utilizaron otra ley de escala resultante de la propiedad clásica de invarianza galileana para distribuciones microcanónicas. En su caso, el parámetro de escala  $\theta$  relaciona las trayectorias de dos sistemas que están sometidos a fuerzas culombianas y verifican las leyes de Newton de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}' &= \theta^{-1} \mathbf{r} \\ \mathbf{p}' &= \theta^{1/2} \mathbf{p} \\ E' &= \theta E \end{aligned} \tag{C.0.13}$$

de forma que cada valor de  $\theta$  dará una trayectoria diferente. Los primeros autores [40] demuestran que si se conoce la sección eficaz de ionización  $\sigma_i(v)$  para un blanco de energía inicial  $E_i$  y una partícula incidente de velocidad  $v$ , se conoce  $\sigma'_i(v')$  para átomos de distinta energía  $E'_i$  y proyectiles de velocidad  $v'$  mediante la relación  $\sigma'_i = \theta^{-2}\sigma_i$ , por tanto, solo habrá que hacer el cálculo para el átomo de hidrógeno. Los segundos autores [51] refinan esta técnica definiendo una escala para el número cuántico del átomo:  $n' = \theta^{1/2}n$  y muestran las leyes de escala para probabilidades y secciones eficaces parciales:

$$\begin{aligned} P'_{n'}(b', v') &= P_n(b, v) \\ \sigma'_{n'} &= \theta^2 \sigma_n \end{aligned} \tag{C.0.14}$$



## Apéndice D

# Promedio sobre la orientación de la molécula al variar el origen del potencial efectivo $V_{ef}$

En este apéndice tratamos el promedio de las secciones eficaces de ionización y captura, respecto a las orientaciones del blanco molecular, cuando el potencial coulombiano efectivo que describe al electrón ‘activo’ de  $H_2$  no está localizado en el centro geométrico de la molécula. En concreto, vamos a exponer el caso en que  $V_{ef}$  está centrado en el núcleo más próximo al proyectil.

Como en [25], en el tratamiento de la dinámica, tomamos un origen común al sistema fijo al laboratorio, que es llamado *punto medio* de la diatómica. Como este origen no coincide con el centro de  $V_{ef}$ , las probabilidades de la ecuación (3.1.3) dependen de la orientación de  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{v}$  en el sistema de referencia considerado, y por tanto también, las probabilidades bielectrónicas que obtenemos a partir de la aplicación del ‘modelo de partículas independientes’, ecs. (2.1.15-19), así como las secciones eficaces, ecs. (3.1.8-12). Las *secciones eficaces promediadas* sobre la orientación de la molécula vendrán dadas a partir de la integración de estas probabilidades sobre todos los parámetros de impacto, además de un promedio sobre todas las direcciones del vector internuclear  $\mathfrak{R}_{eq}$  de la molécula de  $H_2$  para un valor fijo de  $\mathbf{v}$ , o equivalentemente como en [25, 39], sobre todas las posiciones de  $\mathbf{v}$ , para un  $\mathfrak{R}_{eq}$  fijo. De

esta forma, se obtiene:

$$\bar{\sigma}(v) = \frac{2\pi}{3} \left[ \int_0^\infty db \, b \, P_{\parallel}(b, v) + 2 \int_0^\infty db \, b \, P_{\perp}(b, v) \right] \quad (\text{D.0.1})$$

donde  $P_{\parallel}$  corresponde a trayectorias paralelas a la dirección de  $\mathfrak{R}_{eq}$ , y  $P_{\perp}$  a direcciones perpendiculares a este eje. Para las trayectorias perpendiculares localizaremos, trayectorias nucleares  $b > \mathfrak{R}_{eq}/2$ , el origen de  $V_{ef}$  en el núcleo más cercano al proyectil sin tener en consideración la contribución de las trayectorias con  $b < \mathfrak{R}_{eq}/2$ , para las cuales el hamiltoniano efectivo es claramente inexacto. Por otro lado, para las trayectorias paralelas optamos por mantener el origen en el centro de la diatómica siempre, pese a que este criterio podría variar el centro durante la colisión. De esta manera se tiene:  $P_{\perp}(b, v) = P_{\parallel}(b - \mathfrak{R}_{eq}/2, v)$ . Aparentemente no son necesarios mayores refinamientos en esta aproximación dada otra más drástica como es el empleo de un potencial monocéntrico. Finalmente, se tiene:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(v) &= \frac{2\pi}{3} \left[ \int_0^\infty db \, b \, P_{\parallel}(b, v) + 2 \int_{\mathfrak{R}_{eq}/2}^\infty db \, b \, P_{\perp}(b, v) \right] \\ &= 2\pi \int_0^\infty db \, (b + \mathfrak{R}_{eq}/3) P_{\parallel}(b, v) \end{aligned} \quad (\text{D.0.2})$$

Se hace notar que para las moléculas HD, DT y D<sub>2</sub>, todas con las dos cargas nucleares iguales, se obtienen los mismos resultados que para blancos de H<sub>2</sub>, a partir de la ecuación (D.0.2) dentro de la aproximación de Franck-Condon.

# Apéndice E

## Publicaciones y comunicaciones a Congresos

### Publicaciones

1. “*Classical description of ionization in  $He^{2+} + H$  collisions*”, Clara Illescas, I. Rabadán and A. Riera, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **30**, 1765-84 (1997)
2. “*Illustration of the role of saddle-point and molecular-type ionization mechanisms in atomic collisions*”, Clara Illescas, I. Rabadán and A. Riera, Phys. Rev. A **57**, 1809-20 (1998)
3. “*Classical Outlook on the Electron Translation Factor Problem*”, Clara Illescas and A. Riera, Phys. Rev. Lett. **80**, 3029-32 (1998)  
Erratum: Phys. Rev. Lett. **81**, 1350 (1998)
4. “*Classical treatment of  $H^+ + H$  collisions*”, Clara Illescas and A. Riera, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **31**, 2777-93 (1998)
5. “*Convergent molecular close-coupling calculations for ion-atom collisions from low to intermediate energies*”, L. F. Errea, C. Harel, C. Illescas, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **31**, 3199-214 (1998).
6. “*Ab initio and model potential treatments of  $Be^{4+}+H_2$  and  $H^+ + H_2$  collisions*”, D. Elizaga, L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, C. Illescas, L. Méndez, A.

Riera, A. Rojas, A. Macías, O. J. Kroneisen, T. Kirchner, H. J. Lüdde, A. Henne and R. M. Dreizler. Aceptado para su publicación en J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.

7. “*Classical calculations of ionization and capture in  $A^{q+} + H, H_2$  collisions at intermediate energies*”, Clara Illescas and A. Riera. Sometido para publicación en Phys. Scripta.

### Comunicaciones a Congresos

1. ECAMP-95: 5th. EPS Conference on Atomic and Molecular Physics. Edimburgo, UK. Abril 1995.
  - “*Contribution to the understanding of the ionizing mechanism in ion-atom collisions.*” Clara Illescas, I. Rabadán and A. Riera.
2. ATOMP-96: 23rd. National Conference on Atomic, Molecular and Optical Physics. Oxford, UK. Abril 1996.
  - “*Contribution to the classical description of ionization in atomic collisions.*” Clara Illescas, I. Rabadán and A. Riera.
3. ICPEAC-97: XX International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Viena, Austria. Julio 1997.
  - “*Atomic model potentials in ion- $H_2$  collisions*”. D. Elizaga, L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, Clara Illescas, L. Méndez, A. Riera, A. Rojas, A. Macías, O. J. Kroneisen, T. Kirchner, H. J. Lüdde, A. Henne and R. M. Dreizler.
  - “*Classical description of ionization in ion-atom collisions at intermediate energies*”. Clara Illescas and A. Riera.
  - “*Molecular description of ionization in ion-atom collisions at intermediate energies*”. L. F. Errea, C. Harel, C. Illescas, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera.
4. HCI-98: IX International Conference on the Physics of Highly Charged Ions. Bensheim, Alemania. Septiembre 1998.
  - “*Classical calculations of ionization and capture in  $A^{q+} + H, H_2$  collisions at intermediate energies*”. Clara Illescas and A. Riera.



# Bibliografía

- [1] *Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas*. Edited by R. K. Janev. Plenum Press, New York (1995).
- [2] I. M. Cheshire, Proc. Phys. Soc. **84** 89 (1964).
- [3] A. E. Martínez, G. R. Deco, R. D. Rivarola and P. D. Fainstein, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **34**, 32 (1988).
- [4] B. H. Bransden and M. H. C. McDowell, *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*, Oxford Science Publications, Oxford (1992).
- [5] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, J. Phys. B **27** 3603 (1994).
- [6] W. Fritsch and C. D. Lin, Phys. Rev. A **29**, 3039 (1984).
- [7] B. H. Bransden, C. W. Newby and C. J. Noble, J. Phys. B **13**, 4245 (1980).
- [8] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, J. M. Maidagan, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, Phys. Rev. A **46** 5617 (1992).
- [9] R. E. Olson, T. J. Gay, H. G. Berry, E. B. Hale and V. D. Irby, Phys. Rev. Lett. **59** 36 (1987).
- [10] G. H. Wannier, Phys. Rev. **90** 817 (1953).
- [11] R. E. Olson, Phys. Rev. A **27** 1871 (1983).
- [12] M. Pieksma and S. Y. Ovchinnikov, J. Phys. B **27** 4573 (1994).
- [13] M. Pieksma, S. Y. Ovchinnikov, J. van Eck, W. B. Westerveld and A. Niehaus, Phys. Rev. Lett. **73** 46 (1994).

- [14] M. Chassid and M. Horbatsch, J. Phys. B **28** L621 (1995).
- [15] M. McCartney, Phys. Rev. A **52** 1213 (1995).
- [16] G. Bandarage and R. Parson, Phys. Rev. A **41**, 5878 (1990)
- [17] C. Harel, H. Jouin, B. Pons, L. F. Errea, L. Méndez and A. Riera, Phys. Rev. A **55** 287 (1997).
- [18] E. A. Solov'ev, Phys. Rev. A **42** 1331 (1990).
- [19] J. P. Grozdanov and E. A. Solov'ev, Phys. Rev. A **42** 2703 (1990).
- [20] R. K. Janev, G. Ivanovsky and E. A. Solov'ev, Phys. Rev. A **49** R645 (1994).
- [21] A. Macías and A. Riera, Phys. Reports **90**, 299 (1982)
- [22] R. McCarroll and A. Salin, J. Phys. B **1**, 163 (1968)
- [23] L. F. Errea, L. Méndez, O. Mó and A. Riera, *Computational Chemistry; Structure, interactions and reactivity*, p.482, Elsevier Science Publisher. Editor S. Fraga (1992)
- [24] Sidis V Adv. At. Mol. and Opt. Phys.**26** 161 (1990).
- [25] Errea L F, Gorfinkiel J D, Macías A, Méndez L, and Riera A, J. Phys. B **30** 3855 (1997).
- [26] Sidis V, Kubach C, and Fussen D, Phys. Rev. Lett. **47** 1280 (1981).
- [27] L. Meng, C. O. Reinhold and R. E. Olson, Phys. Rev. A **40**, 3637 (1989).
- [28] R. Shingal and C. D. Lin, Phys. Rev. A **40**, 1302 (1989).
- [29] L. Meng, C. O. Reinhold and R. E. Olson, Phys. Rev. A **42**, 5286 (1990).
- [30] Elizaga D, Errea L F, and Rojas A (private communication) (1997)
- [31] Elizaga D, Errea L F, Gorfinkiel J D, Illescas C, Macías A, Méndez L, Riera A, Rojas A, Dreizler R M, Henne A, Kirchner T, Kroneisen O and Lüdde H J, J. Phys. B (enviado)(1998)

- [32] L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez and A. Riera, jpb (enviado) (1998)
- [33] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macías, L. Méndez and A. Riera, jpb (enviado) (1998)
- [34] J. H. McGuire, A. Müller, B. Schuch and E. Salzbom, Phys. Rev. A **35** 2479 (1987).
- [35] P. D. Fanstein, L. Gulyás and A. Dubois, J. Phys. B **31** L171 (1998)
- [36] D. R. Schultz, P. S. Krstić and C. O. Reinhold, Phys. Scripta **T62**, 69 (1996).
- [37] H. J. Lüdde and R. M. Dreizler, J. Phys. B **15**, 2713 (1982).
- [38] C. Illescas, I. Rabadán and A. Riera, Phys. Rev. A **57**, 1809 (1998)
- [39] C. Illescas and A. Riera, J. Phys. B **31**, 2777 (1998)
- [40] R. Abrines and I. C. Percival, Proc. Phys. Soc. **88** 861 (1966).
- [41] R. E. Olson and A. Salop, Phys. Rev. A **16** 631 (1977).
- [42] D. J. W. Hardie and R. E. Olson, J. Phys. B **16** 1983 (1983).
- [43] C. Gaussorgues, R. D. Piacentini and A. Salin, Comp. Phys. Comm., **10**, 233 (1975).
- [44] J. S. Burlisch and J. Stoer, Num. Math. **8** 1 (1966).
- [45] N. Toshima, T. Ishihara, A. Ohsaki and T. Watanabe, Phys. Rev. A **40** 2192 (1989).
- [46] A. Schmidt, M. Horbatsch and R. M. Dreizler, J. Phys. B **23**, 2327 (1990)
- [47] M. Horbatsch, J. Phys. B **12**, L193 (1986).
- [48] M. Horbatsch and M. Dreizler, Z. Phys. **2**, 183 (1986).
- [49] J. H. McGuire and L. Weaver Phys. Rev. A **16** 14 (1977).
- [50] C. O. Reinhold and C. A. Falcón, J. Phys. B **21**, 1829 (1988).

- [51] C. O. Reinhold and J. Burgdörfer, J. Phys. B **26**, 3101 (1993)
- [52] R. L. Becker and A. D. MacKellar, J. Phys. B **17**, (3923) (1984)
- [53] I. C. Percival and D. Richards, *Advances in Atomic and Molecular Physics* vol. 11, p.1, Ed. D. R. Bates (New York: Academic).
- [54] C. Illescas, I. Rabadán and A. Riera, J. Phys. B **30**, 1765 (1997)
- [55] C. Illescas and A. Riera, Phys. Rev. Lett. **80**, 3029 (1998).
- [56] C. Illescas and A. Riera, Phys. Rev. Lett. **81**, 1350 (1998).
- [57] L. F. Errea, C. Harel, C. Illescas, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, J. Phys. B **31** 3199 (1998).
- [58] L. F. Errea, C. Harel, C. Illescas, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons and A. Riera, Proceedings of the XX International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, page WE-138. Ed. H. Winter, G. Betz and F. Aumayr, Vienna, 1997.
- [59] A. Messiah, *Mécanique Quantique* Paris:Dunod (1972)
- [60] D. Eichenauer, N. Grun and W. Scheid, J. Phys. B **14** 3929 (1981).
- [61] J. S. Cohen, J. Phys. B **18** 1759 (1985).
- [62] N. Gryziński, J. Phys. B **20** 4741 (1987).
- [63] S. B. Schneiderman and A. Russek, Phys. Rev. **181** 311 (1969).
- [64] C. Harel and H. Jouin, Europhys. Lett. **11** 121 (1990).
- [65] G. O. Abell *Exploration of the Universe*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1974).
- [66] D. R. Bates and R. McCarroll, Proc. Roy. Soc. A **245** 175 (1958)
- [67] W. Fritsch and C. D. Lin, Phys. Rep. **202** 1 (1991)
- [68] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, Paris (1977).

- [69] S. Y. Ovchinnikov, J. H. Macek and D. B. Khrebtukov, Phys. Rev. A **56**, 2872 (1997):
- [70] R. E. Olson, Phys. Rev. A **18** 2464 (1978).
- [71] T. G. Winter, Phys. Rev. A **25** 697 (1982).
- [72] T. G. Winter, Phys. Rev. A **37** 4656 (1988).
- [73] T. G. Winter, Phys. Rev. A **33** 3842 (1986).
- [74] N. Toshima, Phys. Rev. A **50** 3940 (1994).
- [75] B. Pons, “*Collisions ion-atome aux énergies intermédiaires*”. Thèse de l’Université de Bordeaux-I, Décembre 1994.
- [76] C. Harel, H. Jouin and B. Pons, At. Dat. and Nucl. Da. Tables **68**, 279 (1998).
- [77] J. Kuang and C. D. Lin, J. Phys. B **30**, 101 (1997).
- [78] M. B. Shah, T. V. Goffe and H. B. Gilbody, J. Phys. B **11** L233 (1978).
- [79] T. V. Goffe, M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **12** 3763 (1979).
- [80] M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **14** 2361 (1981).
- [81] M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **14** 2831 (1981).
- [82] M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **15** 3441 (1982).
- [83] M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **15** 413 (1982).
- [84] M. B. Shah and H. B. Gilbody, J. Phys. B **16** 4395 (1983).
- [85] M. B. Shah, D. S. Elliot and H. B. Gilbody, J. Phys. B **20**, 2481 (1987)
- [86] M. B. Shah, D. S. Elliot, P. McCallion and H. B. Gilbody, J. Phys. B **21** 2455 (1988).
- [87] M. B. Shah, P. McCallion and H. B. Gilbody, J. Phys. B **22** 3983 (1989).
- [88] P. L. Grande and G. Schiwietz, J. Phys. B **28** 425 (1995).

- [89] V. D. Irby, Phys. Rev. A **51** 1713 (1995).
- [90] D. R. Schultz, C. O. Reinhold and P. S. Krstić, Phys. Rev. Lett. **78**, 2720 (1997).
- [91] K. Wada and T. Murai, J. Phys. B **18**, 4259 (1985).
- [92] M. S. Gravielle and J. E. Miraglia, Phys. Rev. A **51**, 2131 (1995).
- [93] H. Ryukufu and T. Watanabe, Phys. Rev. A **19**, 1538 (1979).
- [94] D. S. F. Crothers and J. F. McCann, J. Phys. B **16**, 3229 (1983).
- [95] D. S. F. Crothers, J. Phys. B **15**, 2061 (1982).
- [96] S. E. Corchs, R. D. Rivarola, J. H. McGuire and Y. D. Wang, Phys. Scripta **50**, 469 (1994).
- [97] R. A. Phaneuf, F. W. Meyer and R. H. McKnight, Phys. Rev. A **17**, 534 (1978).
- [98] A. S. Schlachter, K. H. Berkner, W. G. Graham, R. V. Pyle, J. W. Stearns and J. A. Tanis, Phys. Rev. A **24**, 1110 (1981).
- [99] W. G. Graham, K. H. Berkner, R. V. Pyle, A. S. Schlachter, J. W. Stearns and J. A. Tanis, Phys. Rev. A **30**, 722 (1984).
- [100] G. W. McClure, Phys. Rev. **148**, 47 (1966)
- [101] J. F. Williams and D. N. F. Dunbar, Phys. Rev. **62**, 149 (1966)
- [102] F. J. de Heer, J. Schutten and H. Moustafa, Physica **32**, 177 (1966)
- [103] S.L Willis, G. Peach, M. R. C. McDowell and J. Banerji J. Phys. B **18**, 3939 (1985)
- [104] N. F. Mott and H. S. W. Massey *The Theory of Atomic Collisions* Oxford : Clarendon (1965)
- [105] G. H. Gillespie, J. Phys. B **15**, L729 (1982)
- [106] B. Pons, *Private Communication* (1998)

- [107] H. F. Busnengo, S. E. Corchs and R. D. Rivarola, *Phys. Rev. A* **57**, 2701 (1998)
- [108] R. K. Janev and H. P. Winter, *Phys. Rep.* **5**, 265 (1985)
- [109] R. K. Janev and L. P. Presnyakov, *Phys. Rep.* **70**, 1 (1981)
- [110] H. Ryufuku, *Phys. Rev. A* **25**, 133 (1982)
- [111] H. Ryufuku and T. Watanabe, *Phys. Rev. A* **18**, 2005 (1978)
- [112] H. Ryufuku and T. Watanabe, *Phys. Rev. A* **19**, 1538 (1979)
- [113] H. Bachau, F. Martín, A. Riera and M. Yáñez, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **48**, 167 (1991).
- [114] E. Sidky, *Proceedings of XV nternational Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry*. Denton (1998).